

Über Abkömmlinge der Nitrohemipinsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Alfons Klemenc.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Alkylierte phenolische Hydroxylgruppen sind bekanntlich im allgemeinen gegen Verseifung durch Wasser oder Alkalien sehr widerstandsfähig.¹ Der Eintritt von Nitrogruppen befördert begreiflicherweise die Verseifbarkeit durch Alkalien, da ja Nitrophenole in ihrem chemischen Verhalten sich mehr den Säuren annähern als Phenole ohne stark negativierende Substituenten. Die leichte Verseifbarkeit des Methylpikrats ist seit langem bekannt. In der 3,5-Dinitroanissäure wird das Methoxyl durch Wasser bei 150° und zum Teil schon beim Kochen mit verdünnten Alkali- oder Alkalicarbonatlösungen verseift.² Wir haben gefunden,³ daß auch beim 2,6-Dinitroveratrum säuremethylester besonders leichte Verseifbarkeit eines phenolischen Methoxyls auftritt, und zwar schon beim Kochen mit sehr verdünnter wässriger Kalilauge im offenen Gefäß.

In der gleichen Arbeit⁴ haben wir gefunden, daß auch Kochen nitrierter Phenoläther mit Anilin das Methoxyl zu verseifen vermag, und zwar schon bei Anwesenheit einer Nitrogruppe. Es wurde nämlich aus der 6-Nitro-2,3-dimethoxy-

¹ Über die Bedingungen, unter denen Verseifung durch alkoholisches Kali eintritt, vgl. Stoermer und Kahlert, Ber. Deutsch. ch. G., 34, 1812 (1901).

² Vgl. H. Salkowsky, Ann. Chem. Pharm., 163, 57 (1872); Salkowsky und Rudolf, Ber. Deutsch. chem. G., 10, 1254 (1877).

³ Mon. f. Chem., 31, 715 (1910).

⁴ p. 736.

benzoesäure 5-Nitroguajakol (unter Verseifung des zur Nitrogruppe *m*-ständigen Methoxyls) erhalten.

Um zu sehen, ob Anilin auch auf andere nitrierte Phenoläther verseifend wirkt, wurde zunächst die Einwirkung von Anilin auf Nitrohemipinsäure untersucht. Hierbei bildet sich eine Anilsäure, und zwar in der Tat unter Verseifung eines Methoxyls (in diesem Falle des zur Nitrogruppe *p*-ständigen).¹ Über die Wirkungsweise des Anilins bei der Verseifung des Methoxyls konnte insofern ein Einblick gewonnen werden, als sich zeigte, daß das abgespaltene Methyl mindestens zum Teil zur Methylierung des überschüssigen Anilins verwendet wird.

Die zweite mögliche Nitromethylnorhemipinanilsäure konnte durch Einwirkung von Anilin auf Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid dargestellt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Darstellungsmethode für Methylnorhemipinsäure und Nitromethylnorhemipinsäure ausgearbeitet.

Für die Konstitution der Nitromethylnorhemipinanilsäuren sind folgende Beobachtungen maßgebend. Die beiden Nitromethylnorhemipinanilsäuren leiten sich von derselben Nitromethylnorhemipinsäure ab, da sie bei der Wasserabspaltung dasselbe Anil, bei der Acetylierung dasselbe acetylierte Anil und daneben (unter Verseifung) dieselbe Nitromethylnorhemipinsäure geben. Die zugrunde liegende Nitromethylnorhemipinsäure ist identisch mit der von Elbel aus Nitromethylnoropiansäure und aus Methylnorhemipinsäure erhaltenen und ist daher 6-Nitro-3-oxy-4-methoxybenzol-1, 2-dicarbonsäure.

Hierdurch ist die Stellung der in den Benzolkern eingetretenen Substituenten auch für die Anilsäuren festgelegt. Was die Stellung des Anilinrestes selbst betrifft, so kommt in Betracht, daß nur die aus Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid entstehende Anilsäure eine Eisenreaktion gibt, was auf die *o*-Stellung zwischen OH und COOH hindeutet, und ferner, daß diese Anilsäure sich als einbasische Säure verhält, die aus Nitrohemipinsäure und Anilin entstehende dagegen als

¹ Auch Ammoniak verseift bei der Amidbildung ein phenolisches Methoxyl der Nitrohemipinestersäuren, wie Herr V. Maly im hiesigen Laboratorium gefunden hat.

zweibasische Säure, indem auch das phenolische Hydroxyl einen deutlich ausgeprägten sauren Charakter hat. Disilber-salze lassen sich zwar aus beiden Anilsäuren erhalten und durch Jodmethyl in Nitrohemipinanilsäureester überführen,¹ aber die Anilsäure aus dem acetylierten Anhydrid wird durch ein Mol Ammoniak neutralisiert, die aus Nitrohemipinsäure und Anilin erst durch zwei. Wenn aber ein phenolisches Hydroxyl so stark saure Eigenschaften hat, so kann es kaum zur COOH-Gruppe in *o*-Stellung stehen. Die Nachbarschaft eines freien Carboxyls vermindert den sauren Charakter eines phenolischen Hydroxyls nach einem von Ostwald² angegebenen Satz über die Bildung mehrwertiger Ionen.³ Dieser Einfluß wird bei *o*-Stellung ganz besonders stark.⁴ Somit ist die aus Nitrohemipinsäure und Anilin entstehende Anilsäure als 6-Nitro-3-oxy-4-methoxyphthal-2-anilsäure, die Anilsäure aus Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid als 6-Nitro-3-oxy-4-methoxyphthal-1-anilsäure zu betrachten.

Über die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen sei noch folgendes bemerkt.

Das Verhalten gegen Eisenchlorid in der Kälte entspricht der bekannten Regel, daß von den carboxylierten Verbindungen nur freie *o*-Oxysäuren Farbreaktionen geben.⁵ Demgemäß sind Farbreaktionen bei der Nitromethylnorhemipinsäure und der 1-Anilsäure, aber nicht bei der 2-Anilsäure beobachtet worden. Die Farbreaktion der 1-Anilsäure geht bei der Überführung in den Methylester (mit freiem phenolischem Hydroxyl) oder in das Anil verloren, ebenso die der Nitromethylnorhemipinsäure bei der Überführung in den Dimethylester.

¹ Vgl. das ähnliche Verhalten der 2, 6-Dinitroisovanillinsäure bei Wegscheider und Klemenc, Mon. f. Chem., 31, 714, 721 (1910).

² Z. physik. Chem., 9, 556 (1892); Lehrb. der allg. Chem., 2. Aufl., II¹, 802 bis 804.

³ Vgl. Wegscheider und Piesen, Mon. f. Chem., 23, 400 (1902).

⁴ Vgl. noch Imbert und Astruc, Chem. Zentr. (1900), I, 370; Thiel, Schumacher und Römer, Ber. Deutsch. Chem. G., 38, 3860 (1905); ferner die bei Hans Meyer (Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., 2. Aufl., 484) angegebene Literatur.

⁵ Von den Gelbfärbungen, die auch bei anderen Säuren auftreten können (vgl. Wegscheider, Mon. f. Chem., 16, 125 [1895]), wird hierbei abgesehen.

Der Anilinrest der Anilsäuren ist sehr leicht verseifbar. Schon durch Kochen mit Wasser kann man aus der 2-Anilsäure, aus dem Anilinsalz der 1-Anilsäure und aus dem acetylierten Anil Nitromethylnorhemipinsäure erhalten. Ebenso geben beide Anilsäuren bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid als Nebenprodukt Nitromethylnorhemipinsäure.

Bemerkenswert ist ferner der Unterschied der Acetylierbarkeit von Nitromethylnorhemipinsäure und ihren Anilsäuren. Die Nitromethylnorhemipinsäure wird durch Essigsäureanhydrid nicht acetyliert, sondern nur durch Acetylchlorid; dagegen werden beide Anilsäuren durch Essigsäureanhydrid in das acetylierte Anil verwandelt. Die Acetylgruppe ist sowohl im acetylierten Anhydrid der Nitromethylnorhemipinsäure als im acetylierten Anil sehr leicht verseifbar.

Versuche.¹

Einwirkung von Anilin auf Nitrohemipinsäure; 6-Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure.

3 g von 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure sorgfältig befreite Nitrohemipinsäure wurden mit ungefähr 26 g Anilin eine Stunde gekocht. Die dunkle Lösung wird etwas abkühlen gelassen und noch warm in dünnem Strahl unter Umrühren in ungefähr 170 cm^3 stark salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Man erhält so eine rotbraune flockige Fällung. Ist die Abkühlung zu weit fortgeschritten oder enthält das Wasser zu wenig Salzsäure, so erhält man leicht einen dunklen pechartigen Niederschlag, der schwer aufzuarbeiten ist.

Aus der salzsauren Lösung, welche das Anilin enthielt, konnte durch Äther nur eine geringe Menge schmieriger Substanz erhalten werden. Bemerkenswert ist, daß das Anilin teilweise methyliert worden war.

Um dies nachzuweisen, wurde die Lösung alkalisch gemacht, das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert und dann nach A. W. Hofmann² wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es ging fast alles in festes Sulfat über;

¹ Von A. Klemenc.

² Ber. Deutsch. chem. G., 7, 523 (1874).

die geringe noch übrigbleibende Menge des Öls mußte an Methylanilinen angereichert sein. Das feste Sulfat wurde in viel Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und ausgeäthert. Hierbei ging eine nicht unerhebliche Menge Öls in den Äther, welches ebenfalls an Methylanilinen angereichert sein mußte, da Methylanilin nach Walker und Aston¹ eine schwächere Base ist als Anilin. Beide Öle wurden vereinigt und destilliert. Die Hauptmenge ging bei 182° über, dann stieg das Thermometer. Der bei 185 bis 198° übergehende Anteil wurde analysiert.

0.2061 g gaben bei der Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer 0.0984 g AgJ. Die vorangegangene Methoxylbestimmung gab kein Jodsilber. CH₃ gef. 3.06%; ber. für Methylanilin 14.03%.

Die beim Eingießen des ursprünglichen Reaktionsproduktes in Salzsäure erhaltene Fällung wurde durch Verreiben mit mäßig konzentrierter Kalilauge in einen unlöslichen Stoff und in Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure zerlegt, welche mit blutroter Farbe in Lösung geht.

Die Natur des in Kalilauge unlöslichen Produktes (meist etwa 0.8 g) konnte nicht aufgeklärt werden. Es ist trotz seines bisweilen einheitlichen Aussehens ein Gemisch, da die Analysen auf keine einfache Formel stimmten und bei verschiedenen Darstellungen sehr verschiedene Werte ergaben. Es ist dunkelrotbraun, in Alkohol und Aceton löslich, in Wasser, Äther, Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Zur Reinigung wurde hauptsächlich Fällung aus Aceton mit CCl₄ verwendet. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler und zersetzt sich in der Gegend des Schmelzpunktes unter starker Gasentwicklung; dabei wird es so schwarz, daß das Schmelzen sehr schlecht zu erkennen ist.

Bei einer Darstellung blieb der Schmelzpunkt nach wiederholter Fällung bei ungefähr 165° stehen. Der Körper erschien unter dem Mikroskop einheitlich (durchsichtige Prismen). Trotzdem gab die Analyse Werte, welche nicht mit einer annehmbaren Formel in Einklang gebracht werden konnten (C 55.50, H 3.59, N 9.11, OCH₃ bei kombinierter Methoxyl- und Methylimidbestimmung 8.10%, entsprechend C_{7.1}H_{5.5}NO_{3.05} mit 0.4 OCH₃-Gruppen).

Ein anderes Mal wurde bei fast gleicher Arbeitsweise (nur die Anilmenge war um 12% größer) eine anscheinend amorphe Substanz erhalten, die bei ungefähr 190° schmolz und der Formel C_{7.2}H_{7.7}NO_{1.9} mit 0.23 OCH₃-Gruppen entsprach. (C 61.91, H 5.56, N 10.08, OCH₃ nach Zeisel 5.09%).

¹ Z. phys. Ch., 17, 749 (1895).

Bei einer weiteren Darstellung mit großem Anilinüberschuß (für 2 g Nitrohemipinsäure 30 g Anilin) wurde wieder ein in mikroskopischen Prismen kristallisierendes Produkt erhalten. Schmelzpunkt ungefähr 205° ; C 59·16, 59·29, 59·40%; H 4·24, 4·13, 4·19%; OCH_3 nach Zeisel 4·19, 5·34%; kein N-Methyl. Diesen Zahlen nähert sich einigermaßen die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$, welche durch Abspaltung von 2CO_2 und $3\text{H}_2\text{O}$ aus je einem Mol Nitromethylnorhemipinsäure und Nitronorhemipinsäure und zwei Molen Anilin entsteht: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_8\text{N} + \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N} + 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} - 2\text{CO}_2 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$, welche Formel C 59·53, H 3·70, N 10·30, OCH_3 5·70% verlangt; doch kann dieser (übrigens mangelhaften) Übereinstimmung keine Bedeutung beigemessen werden.

Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure erhält man zwei Stoffe, einen in Aceton löslichen, in Kalilauge unlöslichen vom Schmelzpunkt 175° und einen in Aceton unlöslichen, in Kalilauge löslichen vom Schmelzpunkt 213° , beide schmelzen unter Zersetzung.

Die Ausbeute an Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure betrug 1·6 g aus 3 g Nitrohemipinsäure. Sie wurde aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Zur Reinigung diente Fällen aus der Lösung in Ammoniak durch Salzsäure und besonders aus Aceton mit Tetrachlorkohlenstoff. Die Löslichkeit in Aceton nimmt mit zunehmender Reinheit merklich ab.

Die reine Substanz ist schwach hellgelb, in Alkalien (auch Ammoniak) mit prächtig blutroter Farbe löslich und daraus durch CO_2 nicht fällbar, löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aceton, sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther und Wasser. Sie bildet mikroskopische Prismen, färbt sich von 180° an dunkler und schmilzt bei 214° ohne Aufschäumen zu einer roten Flüssigkeit. Bisweilen schmilzt sie aber schon bei 183 bis 184° unter starkem Aufschäumen.

Offenbar ist dieser tiefere Schmelzpunkt der eigentliche Schmelzpunkt der Anilsäure, während 214° der Schmelzpunkt des daraus durch Wasserabspaltung entstandenen, im folgenden beschriebenen Anils ist. Das Ausbleiben des Schmelzpunktes 183 bis 184° kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß in der Regel die Umwandlung in das Anil schon beim Anwärmen bis 180° vollständig wird.

Entsprechend dieser Auffassung wurde einmal beobachtet, daß eine aus heißem Aceton mit heißem CCl_4 frisch gefällte Probe zunächst bei 183 bis 184° schmolz. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden aber schäumte nur ein geringer Teil bei 184° auf, wurde dann gleich wieder fest; das Ganze schmolz dann bei 214° , aber ohne Aufschäumen. Nach dem Verreiben blieb das Aufschäumen bei 183° ganz aus,

ebenso wenn die Substanz in ein schon auf 180° vorgewärmtes Bad gebracht wurde. Ob das Ausbleiben des Schmelzpunktes 183 bis 184° lediglich von der Anwesenheit katalytisch wirkender Verunreinigungen abhängt oder ob außerdem eine Dimorphie der 2-Anilsäure ins Spiel kommt, bleibt dahingestellt.

Mit der Nitromethylnorhemipinsäure gibt die Anilsäure den Mischschmelzpunkt 180° unter Zersetzung.

Die Anilsäure gab in wässriger Lösung mit FeCl_3 eine schwach braunrote, beim Stehen stärker werdende Färbung, die aber wohl von einer Verunreinigung herrührt, da sie bei einer auf anderem Wege (aus Acetnitromethylnorhemipinanil, siehe später) hergestellte Probe kaum merklich ist. Der letzt-erwähnte Weg eignet sich auch zur Darstellung der Säure.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz stimmt auf Nitromethylnorhemipinanilsäure.

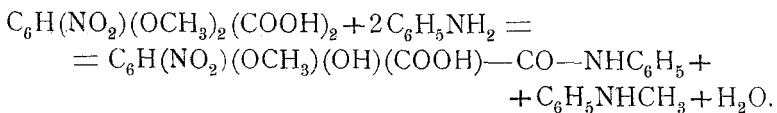
0.2093 g gaben 0.4139 g CO_2 , $0.0693\text{ g H}_2\text{O}$.

0.2488 g gaben $19.5\text{ cm}^3\text{ N}_2$ über KOH ($1:1$) bei 21° und 741 mm .

0.1474 g gaben bei der Methoxyl- und Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer 0.1097 g AgJ . Der AgJ -Niederschlag der Methylimidbestimmung war sehr klein.

Gef. $\text{C } 53.94$, $\text{H } 3.71$, $\text{N } 8.87$, $\text{OCH}_3\text{ } 9.84\%$; ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2(\text{OCH}_3)$ $\text{C } 54.20$, $\text{H } 3.64$, $\text{N } 8.44$, $\text{OCH}_3\text{ } 9.34\%$.

Mit Rücksicht auf die Bildung von Methylanilin kann die Entstehung der Anilsäure durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Kocht man die Anilsäure einige Stunden mit Wasser, so geht sie in Lösung. Beim Ansäuern und Ausäthern erhält man eine Substanz von intensiv roter Eisenreaktion, die bei 204 bis 205° schmilzt und mit Nitromethylnorhemipinsäure¹ keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Es wird also wahrscheinlich Anilin abgespalten.

Disilbersalz. Ungefähr 2 g Anilsäure wurden in 40 cm^3 Wasser verteilt und vorsichtig mit Ammoniak bis zur schwach

¹ Aus Nitrohemipinsäure und HCl .

alkalischen Reaktion versetzt. Eine Ausscheidung eines schwer löslichen Salzes trat dabei nicht ein. Durch Fällung der Lösung mit Silbernitrat wurden 3·4 g Niederschlag erhalten, der sich als Disilbersalz erwies.

0·2256 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·0865 g Ag.

Ag gef. 38·3, ber. für $C_{15}H_{10}O_7N_2Ag_2$ 39·50%.

Ein Versuch, das Monoammonium- und daraus das Mono-silbersalz zu erhalten, schlug fehl. Zu einem Mol 2-Anilsäure wurde die wässrige Lösung eines Mols Ammoniak unter Verreiben langsam hinzugefügt. Hierbei blieben von 1·35 g Anilsäure 0·78 g mit ungeändertem Schmelzpunkt ungelöst. Aus dem Filtrat fielen mit Silbernitrat 0·63 g Disilbersalz aus:

0·2336 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·0859 g Ag.

Ag gef. 36·8, ber. 39·50%.

6-Nitrohemipin-2-anilsäuremethylester.

Das Disilbersalz der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure wurde 18 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen. Nach dem Vertreiben des Jodmethyls wurde mit Benzol ausgekocht. Die benzolische Lösung gab beim Versetzen mit Petroläther weiße glänzende Krystalle. Diese wurden mit stark verdünnter Kalilauge verrieben. Es löste sich nur sehr wenig auf. Das Ungelöste wurde wiederholt aus Benzol mit Petroläther gefällt. Der Schmelzpunkt blieb bei 148 bis 149°. Dieser Stoff gibt mit wässrigem Eisenchlorid keine Reaktion; wird jedoch eine Zeit gekocht, so tritt Rotfärbung auf.

0·1910 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·3640 g AgJ.

OCH_3 gef. 25·29, ber. für $C_{17}H_{16}O_7N_2 = C_{14}H_7O_4N_2(OCH_3)_3$ 25·84%.

Methylnorhemipinsäure.

Für Vergleichszwecke wurde die Darstellung der Nitromethylnorhemipinsäure nötig. Elbel¹ hat sie aus Nitromethylnoropiansäure über die Nitromethylnoropianoximsäure und das Nitromethylnorhemipinimid, ferner durch Nitrierung der

¹ Ber. Deutsch. chem. G., 19, 2311 (1886).

Methylnorhemipinsäure dargestellt. Ich schlug zunächst den letzteren Weg ein. Zur Darstellung der Methylnorhemipinsäure wählte ich die Einwirkung von Salzsäure auf Hemipinsäure. Dieser Vorgang ist bereits von Matthiessen und Foster,¹ Beckett und Wright² und Wegscheider³ untersucht worden, aber nicht unter den für die Bildung der Methylnorhemipinsäure günstigen Bedingungen. Dagegen ließ die Angabe von Wegscheider⁴ über die Einwirkung von Salzsäure auf Hemipin- α -methylestersäure geeignete Bedingungen für die Darstellung der Methylnorhemipinsäure erkennen. Am besten hat sich folgende Vorschrift bewährt.

6 g Hemipinsäure wurden mit 20 cm³ rauchender Salzsäure 7 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen trat reichliche Krystallisation ein (5 g, Schmelzpunkt 156 bis 158°, blaue FeCl₃-Reaktion). Die Mutterlauge gab beim Versetzen mit K₂CO₃ noch ungefähr 1 g eines Salzes (wohl saures methylnorhemipinsaures Kali), aus dem ebenfalls die Säure mit blauer Eisenreaktion erhalten wurde.

Aus der Säure wurde zuerst durch Umkrystallisieren aus Wasser die schwer lösliche Isovanillinsäure entfernt. Die leicht lösliche Säure enthielt Methylnorhemipinsäure und Hemipinsäure. Die Trennung geschieht zweckmäßig durch Auskochen mit wenig Essigäther, worin die Hemipinsäure leichter löslich ist. Die ungelöst bleibende Methylnorhemipinsäure wird dabei mit dem Schmelzpunkt 220° erhalten, also in der von Wegscheider⁵ beschriebenen wasserfreien Form. Immerhin ist auch diese Trennung ziemlich verlustreich. Man erhält etwa 1.2 g reine Methylnorhemipinsäure.

6-Nitromethylnorhemipinsäure.

Die Nitrierung der Methylnorhemipinsäure nach der kurzen Angabe von Elbel lieferte nicht das gewünschte Ergebnis. Es konnte in geringer Menge ein Stoff vom Schmelzpunkt 102

¹ Ann. Chem. Pharm., Suppl. II, 378 (1864); V, 333 (1867).

² Jahresb. f. Ch., 1876, 810.

³ Mon. f. Chem., 4, 270 (1883).

⁴ Mon. f. Chem., 3, 374 (1882).

⁵ Mon. f. Chem., 3, 378 (1882).

bis 103° erhalten werden, der keine Eisenreaktion zeigte, in Kalilauge farblos löslich war und mit 4-Nitroguajakol eine starke Schmelzpunktserniedrigung gab. Auch 5-Nitroguajakol ist ausgeschlossen, da es sich in Kalilauge ebenfalls mit roter Farbe löst. Vielleicht lag Oxalsäure vor.

Die Ursache des Mißerfolges liegt wahrscheinlich in der leichten Oxydierbarkeit der Methylnorhemipinsäure. Denn nach der Nitrierung einer noch Hemipinsäure enthaltenden Probe nach Elbel war die Hemipinsäure leicht abscheidbar, die Methylnorhemipinsäure jedoch verschwunden. Bei Nitrierungen mit konzentrierter Salpetersäure wurde durch Ausäthern überhaupt nichts erhalten.

Nachdem es nicht gelungen war, die Nitromethylnorhemipinsäure aus Methylnorhemipinsäure darzustellen, wurde der bisher unbetretene Weg der Entmethylierung der Nitrohemipinsäure eingeschlagen, anlehnend an eine Darstellung der Nitromethylnoropiansäure nach Elbel.¹

6 g Nitrohemipinsäure wurden in 60 g rauchende Salzsäure eingetragen und in dieses Gemisch am kochenden Wasserbad 15 Stunden ein kräftiger Salzsäurestrom durchgeleitet. Es tritt nach einiger Zeit Lösung ein, bald hierauf aber wieder Abscheidung von Krystallen. Läßt man dann mehrere Stunden bei niedriger Temperatur stehen, so scheiden sich 5·4 g vom Schmelzpunkt 194° (unter starkem Aufschäumen) ab. Durch Fällung aus der Essigätherlösung mit Petroläther wurde die Substanz als weißer krystallinischer Niederschlag (unter dem Mikroskop Blättchen, in Drusen angeordnet) erhalten. Der Schmelzpunkt blieb beim langsamen Erhitzen bei 201 bis 203° (unter starkem Aufschäumen), bei etwas schnellerem Erhitzen bei 205 bis 206° stehen.

0·2476 g Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben nach Zeisel 0·2265 g AgJ.

OCH_3 gef. 12·09, ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_8\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_7\text{N}(\text{OCH}_3)$ 12·07%.

Die Säure ist leicht löslich in Essigäther, sehr wenig in Benzol. Sie zeigt zwei von Elbel für Nitromethylnorhemipin-

¹ Ber. Deutsch. chem. G., 19, 2307 (1886).

säure angegebene Reaktionen. Die mit Kaliumcarbonat neutralisierte Lösung gibt beim Ansäuern mit wenig Salzsäure einen ziegelroten Niederschlag. Die Lösung des Ammonsalzes gibt mit Chlorbarium einen gelben Niederschlag. Außerdem gibt, was Elbel nicht angegeben hat, die verdünnte wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine schön rubinrote Färbung. Die Säure enthält das freie Hydroxyl in *o*-Stellung zum Carboxyl, weil nach allen vorliegenden Erfahrungen bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Hemipinsäure immer die Entmethylierung zuerst an dieser Stelle eintritt und weil die zu dieser Stelle in *p*-Stellung befindliche Nitrogruppe der Nitrohemipinsäure die Angreifbarkeit dieses Methoxyls nur erhöhen kann.

Sie muß daher auch identisch sein mit der Nitromethylnorhemipinsäure von Elbel, mit der sie ja auch das Verhalten des Kalium- und Bariumsalzes gemeinsam hat. Zwar gibt Elbel den Schmelzpunkt 220° an. Ich habe diesen Schmelzpunkt auch bei raschem Erhitzen nicht erreicht. Indes kann bei einer unter Zersetzung schmelzenden Substanz dieser Unterschied immerhin auf verschiedene Schnelligkeit des Anheizens bei der Schmelzpunktsbestimmung beruhen. Jedenfalls ist eine Verschiedenheit der beiden Säuren wegen der gleichen Eigenschaften und der Bildungsweisen nicht anzunehmen.

6-Nitromethylnorhemipinsäuredimethylester.

Das rötlichgelbe Ag-Salz der aus Nitrohemipinsäure dargestellten Nitromethylnorhemipinsäure wurde durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällung mit AgNO_3 dargestellt und 14 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls wurde mit Benzol ausgekocht, welches beim Erkalten weiße Krystalle (Blättchen) vom Schmelzpunkt 145 bis 146° abschied, der auch beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht geändert wurde. 0.75 g Säure gaben 0.70 g reinen Ester.

Der Ester ist in heißem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch aus. Die rubinrote FeCl_3 -Reaktion der Säure ist durch die Veresterung verloren gegangen. Daß der Ester ein freies Hydroxyl besitzt, beweist

seine Löslichkeit in Kalilauge; aus der gelben Lösung kann er durch Salzsäure unverändert ausgefällt werden.

0·1640 g vakuumtrockener Substanz gaben nach Zeisel 0·4025 g AgJ.

Gef. 32·43% OCH_3 ; ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_8\text{H}_2\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)_3$ 32·65% OCH_3 .

Acetylierung der Nitromethylnorhemipinsäure; Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid.

Die Nitromethylnorhemipinsäure hat sich als schwer acetylierbar erwiesen.

Als 1 g Nitromethylnorhemipinsäure aus Nitrohemipinsäure in viel Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von zwei Tropfen Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen wurde, erhielt man beim Eingießen in Wasser keine Abscheidung. Nun wurde ausgeäthert, der Äther größtenteils abdestilliert und die in den Äther gegangene Essigsäure im Vakuum abgedampft. Es blieb unveränderte Säure zurück, wie der Schmelzpunkt (201 bis 203°) und Mischschmelzpunkt zeigte.

Auch bei 5 Minuten langem Kochen von 0·8 g Säure mit 12 cm^3 Essigsäureanhydrid und 1·5 g wasserfreiem Natriumacetat wurde keine Acetylierung beobachtet. Wohl aber scheidet sich das gelbe Natriumsalz der Nitromethylnorhemipinsäure ab, welches auch bei Zusatz von Wasser ungelöst blieb.

Dagegen wurde durch längeres Kochen mit Acetylchlorid Acetylierung unter gleichzeitiger Anhydridbildung erreicht.

0·35 g Nitromethylnorhemipinsäure aus Nitrohemipinsäure übergieß ich mit einem großen Überschuß Acetylchlorid und kochte am Rückflußkühler. Es tritt sehr langsam Lösung ein (innerhalb 3 Stunden), zugleich entwickelt sich Chlorwasserstoff. Nach $3\frac{1}{2}$ Stunden destillierte ich das Acetylchlorid im Vakuum vollständig ab. Es blieb ein schön krystallisierter Stoff vom Schmelzpunkt 136 bis 146° zurück. Gereinigt wurde er durch Lösen in Benzol (in welchem er leicht löslich ist) und vorsichtigen Zusatz von Petroläther, so daß gerade eine kleine bleibende Trübung entsteht; alsbald scheiden sich strahlige Aggregate derber Prismen aus. Auch aus reinem Benzol läßt er sich umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt der

gereinigten Substanz liegt bei 165 bis 166°. Dieses Acetylprodukt ist in Wasser nicht löslich, wenig löslich in absolutem Äther, leichter in heißem Benzol und Acetylchlorid; besonders aus letzterem scheiden sich sehr große meßbare Krystalle ab.

Beim Kochen mit Wasser wird das Acetylprodukt sehr leicht zu Nitromethylnorhemipinsäure verseift.

Die Verbrennung stimmt auf Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid.

0.2376 g vakuumtrockene Substanz gaben 0.4087 g CO₂, 0.0509 g H₂O.

Gef. C 46.92, H 2.40%; ber. für C₁₁H₇O₈N C 46.97, H 2.51%.

Behandlung des Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrids mit Anilin.

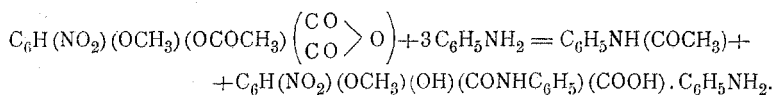
0.8 g Acetylnitromethylnorhemipinsäureanhydrid löste ich in 200 cm³ gewöhnlichem (wasserhaltigem) Äther auf. Lösung tritt langsam beim Kochen ein, worauf 1.0 bis 1.1 g Anilin hinzugegeben wurden. Nach 5 Minuten Kochens beginnen sich schwefelgelbe lange Nadeln auszuscheiden. Nach 2 Stunden wurde unterbrochen. Die Ausscheidung betrug 0.6 g, die bei verschiedenen Versuchen zwischen 193 bis 194° und 195 bis 196° unter starkem Aufschäumen schmolzen. Die abfiltrierte Ätherlösung, welche schon bei Zimmertemperatur wieder Nadeln ausfallen läßt, wurde weiter 3 Stunden gekocht, wobei sich wieder 0.28 g ausschieden. Die Ausscheidung der Nadeln dauert, wenn auch in geringem Maße, noch tagelang. Rasch und fast quantitativ verläuft die Einwirkung, wenn man das doppelte Gewicht des Anhydrids an Anilin nimmt.

Bei Anwendung von absolutem Äther löst sich das Acetylanhydrid viel schwerer auf. Bei Zusatz von Anilin zur heißen Lösung tritt aber sofort Lösung ein. Die Ausscheidung beginnt später und erfolgt nicht in Nadeln, sondern in Flocken.

Auch in Benzol tritt die gleiche Reaktion ein. Der Niederschlag fällt sofort heraus (0.85 g aus 0.7 g Anhydrid), schmilzt aber zunächst bei 120 bis 197°, kann jedoch durch Auskochen mit Äther und nachfolgendes Umkrystallisieren auf den Schmelzpunkt 196 bis 197° gebracht werden.

Die Substanz wurde aus heißem Essigester umkrystallisiert, wobei eine kleine Menge eines auch in Benzol fast unlöslichen Stoffes vom Schmelzpunkt 205 bis 206° mit roter Eisenchloridreaktion (vielleicht Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure) ungelöst blieb. Der Schmelzpunkt des in Flocken ausfallenden Hauptproduktes wurde dadurch nicht wesentlich geändert. Trotzdem ist die Substanz ein Gemisch, und zwar der Anilinsalze einer acetylierten und nicht acetylierten Nitromethylnorhemipinanilsäure. Daß die Reaktion nicht ohne Acetylspaltung verläuft, zeigt sich sowohl aus den Analysen als auch daraus, daß die Bildung von Acetanilid durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Der Nachweis des Acetanilids wurde in der Weise geführt, daß die ätherische Lösung, aus der sich der gelbe Körper fast völlig ausgeschieden hatte, zuerst mit ammoniakhaltigem, dann mit salzsaurem Wasser geschüttelt wurde. Darauf enthielt der Äther fast reines Acetanilid. Die Ausbeute betrug bis 40% der berechneten Menge nach:



Ebenso gibt beim Arbeiten in Benzol die übrigbleibende Lösung nach dem Schütteln mit verdünnter Salzsäure fast reines Acetanilid.

Das Anilinsalz ist in kaltem Wasser, heißem Äther, Benzol, Xylol und Petroläther wenig löslich. In Methyl- und Äthylalkohol ist es ziemlich leicht löslich, aber wahrscheinlich nicht ganz ohne Zersetzung. Es krystallisiert aus Äthylalkohol in Prismen, aus Methylalkohol in viereckigen Tafeln, die frisch bei 197 bis 198° schmelzen, an der Luft sich trüben und dann einen etwas tieferen Schmelzpunkt (193 bis 194°) zeigen.

Die Lösung in Wasser gibt mit Eisenchlorid eine schwach rote Färbung, welche beim Kochen zunimmt, bei längerem Kochen einen Niederschlag, wobei ein scharfer Geruch auftritt.

Für die Analyse wurde, soweit nichts anderes angegeben ist, das in ätherischer Lösung dargestellte und aus Essigester umkrystallisierte, bei 100° getrocknete Präparat vom Schmelzpunkt 196 bis 197° verwendet. Proben, die aus Essigester unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisiert waren, gaben

(vielleicht infolge teilweiser Anilinabspaltung) etwas zu wenig Kohlenstoff. Der Acetylgehalt war bei einer in benzolischer Lösung hergestellten Probe besonders klein.

- I. 0·1905 g gaben 0·4167 g CO₂, 0·0789 g H₂O.
 - II. 0·1781 g gaben 0·3835 g CO₂, 0·0706 g H₂O.
 - III. 0·1984 g gaben 0·4300 g CO₂, 0·0901 g H₂O.
 - IV. 0·2365 g (dieselbe Probe wie bei III.) gaben 17·5 cm³ N₂ über KOH (1:1) bei 19° und 758 mm.
 - V. 0·2444 g gaben 18·5 cm³ N₂ über KOH (1:1) bei 18° und 750 mm.
 - VI. 0·2044 g (aus Essigester unter Alkoholzusatz umkrystallisiert, vakuumtrocken) gaben 0·4366 g CO₂, 0·0864 g H₂O.
 - VII. 0·2015 g (wie bei VI. behandelt) gaben 0·4316 g CO₂, 0·0902 g H₂O.
 - VIII. 0·2958 g (dieselbe Probe wie bei VII.) verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 4·54 cm³ 0·09880-n-KOH.
 - IX. 0·3019 g (Schmelzpunkt 193 bis 194°, aus Essigester unter Alkoholzusatz umkrystallisiert) verbrauchten nach Wenzel 3·61 cm³ 0·09880-n-KOH.
 - X. 0·3493 g (in benzolischer Lösung hergestellt, aus Essigester mit Alkoholzusatz gereinigt) verbrauchten nach Wenzel 3·08 cm³ 0·09880-n-KOH.
- Gef. C I. 59·65, II. 58·73, III. 59·10, VI. 58·26, VII. 58·41%; H I. 4·64, II. 4·44, III. 5·08, VI. 4·73, VII. 5·01%; N IV. 8·63, V. 8·76%; CH₃CO VIII. 6·52, IX. 5·08, X. 3·75%. Ber. für C₂₁H₁₉O₇N₃ C 59·26, H 4·50, N 9·88, CH₃CO 0%; ber. für C₂₃H₂₁O₈N₃ = C₂₁H₁₈O₇N₃(COCH₃) C 59·07, H 4·53, N 9·00, CH₃CO 9·21%.

Beim Kochen mit Wasser tritt Anilingeruch auf; dabei scheidet sich in kleiner Menge ein Stoff vom Schmelzpunkt 216 bis 218° ab, der nicht weiter untersucht wurde. Die Lösung gibt beim Ansäuern und Ausäthern Nitromethylnorhemipinsäure, die durch die Eisenreaktion, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Daß hierbei auch die Anilidogruppe abgespalten wird, ist mit Rücksicht auf die leichte Verseifbarkeit der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure nicht auffallend.

6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure.

Aus dem vorstehend beschriebenen Anilinsalze der acetylierten und nicht acetylierten Nitromethylnorhemipinanilsäure erhält man durch Kalilauge die Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure. Beim Auflösen des Anilinsalzes in Kalilauge tritt alkalische Reaktion ein, wenn auf 1 Mol Anilinsalz mehr als 1 Mol

Kali verwendet wird. Bisweilen scheidet sich ein Salz aus, dessen wässrige Lösung beim Ansäuern 1-Anilsäure gibt. Die Hauptmenge bleibt aber in der roten alkalischen Lösung. Diese gibt an Äther Anilin ab. Wird sie hierauf (zweckmäßig nach dem Vertreiben des Äthers im Vakuum) angesäuert, so erhält man eine weiße Fällung von 1-Anilsäure, welche bei verschiedenen Versuchen Schmelzpunkte zwischen 206 und 214° (ohne erhebliches Aufschäumen) zeigte und fast acetylfrei war. Sie wurde durch Ausfällen aus Aceton mit wenig Petroläther gereinigt, wobei die Substanz gelb wird; ein tiefer schmelzender Stoff blieb in der Mutterlauge.

Die 1-Anilsäure löst sich in Aceton ziemlich reichlich, aber langsam und wird daraus durch Tetrachlorkohlenstoff allmählich als Krystallpulver gefällt. Sie ist in Essigäther und heißem Wasser schwer löslich und gibt eine rubinrote Eisenchloridreaktion. Daß die Eisenreaktion nicht etwa von beigemengter Nitromethylnorhemipinsäure herrührt, geht daraus hervor, daß sie weder durch Verreiben und Auswaschen mit Wasser noch durch neuerliches Ausfällen aus alkalischer Lösung durch Salzsäure geschwächt wird.

Hinsichtlich des Schmelzpunktes verhält sich die 1-Anilsäure ähnlich wie die 2-Anilsäure. Meist schmolz sie bei 192° unter Aufschäumen, wurde dann wieder fest und schmolz neuerdings bei 213°. Bisweilen blieb aber der untere Schmelzpunkt aus; es zeigt sich dann bei ungefähr 190° nur eine Farbveränderung. Gemische von 1- und 2-Anilsäure schmelzen bei 213 bis 214°. Es ist begreiflich, daß hier keine Schmelzpunkterniedrigung auftritt, da dieser Schmelzpunkt der des Anils ist und beide Anilsäuren dasselbe Anil geben müssen.

I. 0·1979 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·3923 g CO₂, 0·0720 g H₂O.

II. 0·3751 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 1·25 cm³ 0·09885-n-Kalilauge. Dieser Verbrauch liegt innerhalb der möglichen Versuchsfehler.

Gef. C 54·05, H 4·07, CH₃CO 1·42%; ber. für C₁₅H₁₂O₇N₂ C 54·20, H 3·64, CH₃CO 0·0%.

Die 1-Anilsäure unterscheidet sich von der 2-Anilsäure durch die Eisenreaktion, durch den nur schwach sauren

Charakter des phenolischen Hydroxyls und durch die Bildung eines schwer löslichen Ammonsalzes. Bei der Darstellung des Ammonsalzes der 2-Anilsäure waren zur Neutralisierung eines Mols der Säure 2 Mol Ammoniak erforderlich; das Auftreten eines schwer löslichen Ammonsalzes wurde nicht beobachtet; die erhaltene Lösung gab mit Silbernitrat ein Disilbersalz. Die 1-Anilsäure verhält sich dagegen in der Regel wie eine einbasische Säure; ihr Anilinsalz braucht nur 1 Mol Kali zur Neutralisation und die Säure gibt ein schwer lösliches Monoammoniumsalz. Indes konnte auch ein Disilbersalz erhalten werden.

Ammoniumsalz. 0·55 g 1-Anilsäure wurden in Wasser verteilt und bis zur bleibend alkalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt. Es geht nur wenig in Lösung. Ungelöst bleibt das gelbe Monoammoniumsalz (0·45 g). Es ist krystallwasserfrei, schmilzt bei 229 bis 230° unter Ammoniakentwicklung (nachgewiesen durch Bläuung von Lackmuspapier), löst sich in viel heißen Wassers auf und fällt daraus als Pulver unverändert aus. In einem großen Überschuß von Ammoniak ist es löslich.

0·2761 g gaben bei 15° und 746 mm $27\cdot5\text{ cm}^3$ N₂ über KHO 1 : 1.

N gef. 11·590/0, ber. für C₁₅H₁₅O₇N₃ 12·030/0.

Dasselbe Ammonsalz entstand, als 1 Mol Säure mit genau 1 Mol Ammoniak (in Wasser gelöst) verrieben wurde.

Monosilbersalz. Die Lösung des Ammonsalzes in siedendem Wasser gibt mit Silbernitrat einen gelben pulverigen Niederschlag, der etwas mehr Silber enthielt, als dem Monosilbersalz entspricht. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

I. 0·2195 g gaben 0·0605 g Ag.

II. 0·1828 g (dargestellt aus mit Wasser umkrystallisiertem Ammonsalz) gaben 0·0488 g Ag.

III. 0·2173 g (dargestellt aus einem mit der theoretischen Ammonmenge dargestellten Ammonsalz) gaben 0·0602 g Ag.

Ag gef. I. 27·6, II. 26·7, III. $27\cdot7\text{ 0/0}$; ber. für C₁₅H₁₁O₇N₂Ag 24·60/0.

Disilbersalz. Die Lösung von 1 Mol 1-Anilsäure in 0·1-n-Kalilauge (enthaltend 2 Mole KOH) wurde auf 70°

erwärmt, mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt und das Erwärmen auf 70° noch zwei Stunden fortgesetzt, um bessere Filtrierbarkeit zu erzielen. Das Disilbersalz ist orangerot.

0·2256 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·0921 g Ag.

Ag gef. 40·8; ber. für $C_{15}H_{10}O_7N_2Ag_2$ 39·5%.

6-Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester.

1·5 g des Monosilbersalzes der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure wurden 20 Tage mit Jodmethyl stehen gelassen, das Jodmethyl verjagt und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Die benzolische Lösung gab bei der gebrochenen Fällung mit Petroläther zuerst geringe Mengen schwer krystallisierender Öle. Nur die letzte Fraktion wurde gleich fest (Schmelzpunkt 90 bis 175°). Das in Benzol Unlösliche konnte durch Auskochen mit Methylalkohol vollständig von organischen Substanzen befreit werden. Der Methylalkohol nahm einen weißen krystallisierenden Stoff auf, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel bei 192 bis 193° unter starkem Aufschäumen schmolz. Ausbeute an reinem Stoff 0·5 g. Er ist in heißem Methylalkohol leicht, in kaltem viel weniger löslich, färbt sich an der Luft gelb und gibt mit der 1-Anilsäure eine Schmelzpunktserniedrigung von ungefähr 20°. Beim Schütteln mit einer verdünnten Eisenchloridlösung tritt keine Färbung auf, beim Kochen damit Braunfärbung. In Ammoniak löst sich der Stoff langsam auf, schneller in Kalilauge. Beim Kochen mit Xylol wurde ein nicht leicht zu reinigendes Produkt erhalten.

0·2081 g (vakuumtrocken) gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2385 g AgJ. Die nachfolgende Methylimidbestimmung gab einen unerheblichen, erst beim Verdünnen auftretenden Niederschlag.

OCH_3 gef. 18·00%; ber. für $C_{16}H_{14}O_7N_2 = C_{14}H_8O_5N_2(OCH_3)_2$ 17·93%.

Die große Schwerlöslichkeit in Benzol legte den Gedanken nahe, daß nicht Methylierung am Carboxyl, sondern am phenolischen Hydroxyl eingetreten sei; doch sprach dagegen die langsame Auflösung in Ammoniak. Die Natur des Stoffes als Ester konnte, wie im folgenden erwähnt wird, dadurch nachgewiesen werden, daß er beim Erhitzen in Nitromethylnorhemipinanil übergeht.

6-Nitrohemipin-1-anilsäuremethylester.

Beim Eintragen des Disilbersalzes der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure in Jodmethyl tritt Erwärmung bis zum Sieden ein. Nach 14 tägigem Stehen wurde das Jodmethyl vertrieben. Durch Auskochen des Rückstandes mit Benzol erhält man in sehr guter Ausbeute den Nitrohemipin-1-anilsäureester. Er schmilzt bei 170° unter Aufschäumen, ist in kaltem Benzol mäßig, in heißem leicht löslich und krystallisiert daraus in kugeligen Krystallaggregaten. Durch Petroläther wird er aus der benzolischen Lösung zuerst als Öl gefällt, welches langsam erstarrt. Mit dem bei 148 bis 149° schmelzenden Nitrohemipin-2-anilsäuremethylester aus Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure gibt er eine tiefe Schmelzpunktserniedrigung.

I. $0\cdot1872\text{ g}$ (bei 100° getrocknet) gaben $0\cdot3909\text{ g CO}_2$, $0\cdot0783\text{ g H}_2\text{O}$.

II. $0\cdot1729\text{ g}$ gaben nach Zeisel $0\cdot3262\text{ g AgI}$.

Gef. C $56\cdot96$, H $4\cdot68$, OCH_3 $24\cdot93\%$; ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2 =$
 $= \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2(\text{OCH}_3)_3$ C $56\cdot63$, H $4\cdot48$, OCH_3 $25\cdot84\%$.

6-Nitromethylnorhemipinanil.

1. Bildung aus Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure.

Nach dem Verhalten der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure ist anzunehmen, daß sie beim Schmelzen in das Anil übergeht. Indes gelang seine präparative Darstellung durch halbstündiges Erhitzen von $0\cdot5\text{ g}$ Substanz auf den Schmelzpunkt in einer Kohlendioxydatmosphäre im Vakuum nicht gut, da starke Verkohlung eintrat.

Glatt geht die Wasserabspaltung beim Kochen mit Xylol.

$0\cdot4\text{ g}$ 2-Anilsäure wurden 19 Stunden mit 70 cm^3 Xylol am Rückflußkühler gekocht. Es tritt sehr langsam Lösung ein, schließlich waren noch $0\cdot1\text{ g}$ eines braunen Pulvers vom Schmelzpunkt 211° ungelöst geblieben. Nach dem Abfiltrieren scheiden sich beim Erkalten körnige Krystalle vom Schmelzpunkt 214 bis 215° ab. Durch Petrolätherfällung erhielt ich noch weitere Substanz vom Schmelzpunkt 213 bis 214° (zusammen $0\cdot3\text{ g}$). Dieser Stoff ist im Gegensatz zur angewendeten Säure in Benzol leicht löslich, durch Petroläther wird er wieder ausgefällt.

Diese Reinigung führte zum konstanten Schmelzpunkt 214 bis 215°, die Schmelze ist dunkel. Der etwas bräunlich gefärbte Stoff löst sich in heißem Wasser auf, scheidet sich beim Erkalten wieder aus und gibt in wässriger Lösung keine FeCl_3 -Reaktion. Mit der Anilsäure gibt er keine deutliche Schmelzpunktserniedrigung.

0·1754 g (bei 100° getrocknet) gaben 0·3706 g CO_2 , 0·0510 g H_2O .
Gef. C 57·62, H 3·25%; ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ C 57·32, H 3·21%.

2. Bildung aus dem Anilinsalz der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure.

Wird das Anilinsalz vom Schmelzpunkt 197° sieben Stunden mit Xylol gekocht, so geht es in Lösung. Nach dem Erkalten scheidet sich nur wenig unverändertes Anilinsalz ab. Beim Abdampfen des Xylols bleibt ein in Benzol leicht und fast völlig löslicher, gut krystallisierter Stoff zurück. Durch Fällern aus Benzol mit Petroläther wurden fast weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 214° erhalten, die durch den Mischschmelzpunkt als Nitromethylnorhemipinanil erkannt wurden. Das Produkt muß acetylfrei sein, da das acetylierte und nicht acetylierte Anil eine starke Schmelzpunktserniedrigung geben. Daraus folgt, daß das im Anilinsalz enthaltene Acetyl bei der Anilbildung durch das freiwerdende Anilin abgespalten worden sein muß.

3. Bildung aus Nitromethylnorhemipin-1-anilsäuremethylester.

Der Ester wurde eine halbe Stunde im Ölbad auf 198° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Benzol ausgekocht; beim Erkalten schied sich zuerst eine Fraktion aus, die unscharf bei 200° schmolz. Aus dem Filtrat wurde durch Petroläther das Anil vom Schmelzpunkt 213° ausgefällt; vor dem Schmelzen färbte es sich etwas dunkel. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus der 2-Anilsäure gewonnenen Anil gab keine Erniedrigung. Daß bei dem Versuch eine Methylgruppe abgespalten wurde, ergab sich auch aus der Methoxylbestimmung.

0·1793 g gaben nach Zeisel 0·1259 g AgJ.
 OCH_3 gef. 9·28%; ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2(\text{OCH}_3)$ 9·88%.

4. Bildung aus Nitromethylnorhemipinsäure.

Das Nitromethylnorhemipinanil entsteht vielleicht auch durch anderthalbstündiges Kochen der Nitromethylnorhemipinsäure mit Anilin. Es wurde in guter Ausbeute ein in Ammoniak größtenteils unlösliches Produkt erhalten, welches aber nicht leicht gereinigt werden konnte.

Acetylnitromethylnorhemipinanil.

1. Bildung aus Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure.

Um in der Anilsäure das freie Hydroxyl nachzuweisen, wurde sie mit Essigsäureanhydrid behandelt. Es entstanden Nitromethylnorhemipinsäure und das acetylierte Anil.

Es wurde 1 g Anilsäure mit zirka 25 cm³ Essigsäureanhydrid übergossen; Lösung trat erst beim Zusatz von zwei Tropfen Schwefelsäure ein. Hierauf wurde vier Stunden am kochenden Wasserbad erwärmt, nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ein Teil des Essigsäureanhydrids im Vakuum abdestilliert und dann in Wasser gegossen. Nach längerer Zeit schieden sich große Blättchen (Schmelzpunkt 156 bis 168°, 0.25 g) ab. Dieselben sind in Benzol leicht löslich und werden aus dieser Lösung durch Petroläther als Krystallmehl, bei Zusatz von weniger Petroläther (bis zur ersten bleibenden Trübung) in aus Blättchen bestehenden Drusen rein weiß ausgefällt. Durch oftmaliges Reinigen auf diese Art erhält man den Schmelzpunkt 210 bis 212°. Bei einem auf anderem Wege (durch Acetylierung des Nitromethylnorhemipinanils) erhaltenen Präparat war der Schmelzpunkt etwas höher (212 bis 213°).

Die Analyse stimmt auf Acetylnitromethylnorhemipinanil.

0.1719 g vakuumtrockener Substanz gaben 0.3617 g CO₂, 0.0535 g H₂O.
Ber. für C₁₇H₁₂O₇N₂ C 57.29, H 3.40%; gef. C 57.38, H 3.48%.

Mit Eisenchlorid gibt das acetylierte Anil in der Kälte keine Färbung; beim Kochen tritt Rotfärbung auf.

Die bei der Acetylierung der Nitromethylnorhemipinsäure übrig gebliebene essigsaure Lösung wurde ausgeäthert.

Der Äther gibt nach dem Abdunsten neben einem Öl große weiße Krystalle (0·3 g), welche durch rasches Übergießen mit Essigäther von dem Öl getrennt wurden. Auch die ziemlich stark verdünnte Lösung des Öls in Essigäther gibt mit Petroläther noch 0·12 g derselben Krystalle. Durch wiederholtes Füllen aus Essigäther mit Petroläther konnte der Schmelzpunkt auf 200° (starkes Aufschäumen) gebracht werden.

Der Stoff ist eine starke Säure. Das geht daraus hervor, daß beim Versuch, ihn aus den wässrigen Mutterlaugen mit Chlornatrium auszusalzen, sein Natriumsalz ausfällt. Er unterscheidet sich in bezug auf Löslichkeit, die rote Eisenreaktion sowie das Verhalten des Kalium- und Bariumsalzes nicht von der Nitromethylnorhemipinsäure, welche aus Nitrohemipinsäure erhalten worden war. Er gibt auch mit letzterer keine Schmelzpunktserniedrigung und ist daher mit ihr identisch. Auch die Analyse zeigte, daß Nitromethylnorhemipinsäure vorlag.

0·2463 g (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0·3812 g CO₂, 0·0621 g H₂O.

Gef. C 42·21, H 2·82 0/0; ber. für C₉H₇O₃N C 42·02, H 2·75 0/0.

Das Silbersalz der Säure gab mit Jodmethyl einen Ester vom Schmelzpunkt 145 bis 146°, der mit dem im vorhergehenden beschriebenen Nitromethylnorhemipinsäuredimethylester durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Daß bei der Acetylierung der Anilsäure Nitromethylnorhemipinsäure und nicht ihr Acetylabbkömmling entstand, ist mit Rücksicht auf die schon erwähnte Widerstandsfähigkeit der Säure gegen Acetylierung nicht befremdend.

2. Bildung aus Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure.

Die Acetylierung der 1-Anilsäure verläuft ebenso wie die der 2-Anilsäure. 0·9 g 1-Anilsäure wurden mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure in Lösung gebracht, 2 Stunden gekocht, 20 Stunden stehen gelassen, dann in Wasser gegossen. Es schieden sich 0·35 g eines gelben pulverigen Stoffes vom Schmelzpunkt 175 bis 180° (ohne Aufschäumen) ab. Aus der Mutterlauge wurde durch Ausäthern und Fällung aus Essigäther mit Petroläther Nitromethylnorhemipinsäure erhalten, die durch den

Schmelzpunkt (203° unter Aufschäumen), Mischschmelzpunkt, die Eisenreaktion und Bariumchloridfällung identifiziert wurde.

Die bei 175 bis 180° schmelzende Ausscheidung war in Benzol leicht löslich und wurde durch wiederholtes Fälln aus Benzol mit Petroläther auf den Schmelzpunkt 205 bis 207° gebracht. Sie erwies sich als Acetylnitromethylnorhemipinanil. Mit einer Probe anderer Herkunft gab sie keine Schmelzpunkts-erniedrigung, dagegen mit Nitromethylnorhemipinanil den Mischschmelzpunkt 165 bis 188°.

0·1744 g (vakuumtrocken) gaben 0·3648 g CO₂, 0·0545 g H₂O.

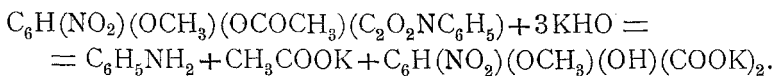
Gef. C 57·06, H 3·50%; ber. für C₁₇H₁₂O₇N₂ C 57·29, H 3·40%.

3. Bildung aus Nitromethylnorhemipinanil.

Nitromethylnorhemipinanil (aus 2-Anilsäure) wurde in einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure gelöst und nach zwei Stunden in Wasser gegossen. Das sich sofort abscheidende Acetylprodukt wurde durch Lösen in Benzol und Petrolätherfällung gereinigt. Schmelzpunkt 212 bis 213°, Mischschmelzpunkt mit dem nicht acetylierten Anil 175 bis 185°, dagegen mit dem durch Acetylierung der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure erhaltenen Stoff vom Schmelzpunkt 210 bis 212° 210 bis 212°.

Verseifung des Acetylnitromethylnorhemipinanils.

Die Verseifung des acetylierten Anils durch wässrige Kalilauge bei Zimmertemperatur im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol scheint zu einem erheblichen Teile zu Nitromethylnorhemipin-säure zu führen nach der Gleichung



Dies hängt wohl mit der Unlöslichkeit des acetylierten Anils zusammen.¹ Dementsprechend bleiben bei der Einwirkung eines Mols Kali auf ein Mol Anil² über 60% des letzteren

¹ Vgl. Wegscheider, Mon. f. Chem., 29, 130 (1908).

² Es wurden Präparate aus 1- und 2-Nitromethylnorhemipinanilsäure verwendet.

ungelöst und, wie die Mischschmelzpunkte ergaben, unverändert. Nach zweitägigem Stehen war die Reaktion noch schwach alkalisch, nach fünf Tagen neutral. Die erhaltenen Lösungen gaben beim Ansäuern Niederschläge (20% des angewendeten Anilgewichts), die wahrscheinlich Nitromethylnorhemipinin-2-anilsäure enthielten. Durch Ausäthern konnte Nitromethylnorhemipinsäure gewonnen werden, die durch Fällung aus Aceton mit Petroläther auf den Schmelzpunkt 196° (unter Aufschäumen) gebracht wurde und mit der Nitromethylnorhemipinsäure von der Acetylierung der Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Auch wenn Kalilauge auf das acetylierte Anil bei 100° im Verhältnis 1 Mol: 1 Mol. einwirkt, bleibt mehr als die Hälfte des Anils unangegriffen.

Anwendung von 2 Mol Kali auf 1 Mol acetyliertes Anil begünstigt dagegen die Bildung der Anilsäure. Es wurden 1.42 g acetyliertes Anil (aus 1-Anilsäure) mit der nach obigem Verhältnis berechneten Menge Kalilauge zuerst bei Zimmertemperatur geschüttelt, schließlich auf 60° erwärmt. 0.26 g blieben ungelöst (Schmelzpunkt 203°). Ansäuern fällte 0.98 g, die durch Fällung aus Aceton mit Petroläther auf den Schmelzpunkt 210 bis 211° gebracht wurden. Die Substanz war in Ammoniak leicht löslich und erwies sich als Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure. Sie gab mit dieser Säure keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Lösung des Ammonsalzes gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich als das Disilbersalz der 2-Anilsäure erwies.

0.2089 g gaben 0.0819 g Ag.

Ag gef. 39.2%; ber. für $C_{15}H_{10}O_7N_2Ag_2$ 39.5%.

Aus dem Silbersalz wurde mit Jodmethyl ein Stoff vom Schmelzpunkt 145 bis 146° erhalten, der mit dem Nitrohemipin-anilsäuremethylester aus Nitromethylnorhemipin-2-anilsäure keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Die Übereinstimmung der Ester läßt es als zweifellos erscheinen, daß durch die Verseifung des acetylierten Anils die 2-Anilsäure entsteht. Der so erhaltene Stoff gibt aber mit

Eisenchlorid nur eine kaum merkliche Bräunung, während die aus Nitrohemipinsäure und Anilin erhaltene Probe eine deutliche Färbung gab. Es muß daher angenommen werden, daß letztere noch eine Verunreinigung enthielt, welche die Eisenreaktion verursachte.

Die Überführung der Nitromethylnorhemipin-1-anilsäure in die 2-Anilsäure über das acetylierte Anil kann als Darstellungsmethode für letztere in Betracht kommen.

Die Versuche über Einwirkung von Anilin auf methoxylierte aromatische Verbindungen werden fortgesetzt.
