zu. Die um ein Molekül Wasser ärmere Formel $C_{15}H_{22}NO_5$, welche bisher dem Sinapin zugeschrieben wurde, ist durch nichts gerechtfertigt. Die Spaltung des Sinapins erfolgt langsam bereits dann, wenn man die freie Base aus ihren Salzen abscheidet, schneller und glatter durch Kochen mit Barytwasser, wobei sich basisch sinapinsaures Baryum als citronengelber Niederschlag abscheidet.

419. J. Gadamer: Ueber Sinapinsäure.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Nach den Untersuchungen v. Babo und Hirschbrunn's ¹⁾, die von Remsen und Coale ²⁾ fortgesetzt wurden, ist die Sinapinsäure, ein Spaltungsproduct des Sinapins, eine einbasische und zweiatomige Säure. Eine Kalischmelze lieferte Letzteren Pyrogallol, woraufhin die Säure von ihnen als Butylengallussäure angesprochen wurde, ohne dass dafür der sichere Nachweis geführt worden wäre.

Die Sinapinsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_5$, schmilzt bei $191-192^{\circ}$ und giebt mit Eisenchlorid eine schöne himbeerrothe Farbe.

Zur Bestätigung, dass die Säure einbasisch und zweiatomig sei, wurden der Aethylester und die Acetylsinapinsäure dargestellt.

Der Aethylester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. $80-81^{\circ}$, die ein Molekül Wasser enthalten. Die ermittelte Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{11}H_{11}O_4 \cdot OC_2H_5 + H_2O$.

Eine Acetylsinapinsäure ist bereits von Remsen und Coale dargestellt; jedoch ist von ihnen nicht der Eintritt von nur einer Acetylgruppe sicher bewiesen worden. Meine Acetylsinapinsäure schmilzt bei $181-187^{\circ}$, während Remsen und Coale 281° angegeben haben (vermuthlich ein Druckfehler). Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen wurde nach dem Verseifen mit Magnesiamilch durch Destillation der Essigsäure mit Wasserdämpfen ermittelt und ein Acetyl gefunden.

Die Sinapinsäure ist also einbasisch und zweiatomig.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

War die Sinapinsäure eine Butylengallussäure, so konnte sie durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in Gallussäure übergeführt werden. Jodwasserstoffsäure wirkt bereits unterhalb ihres Siedepunktes energisch

¹⁾ Ann. d. Chem. 84, 10 ff.

²⁾ Diese Berichte 17, Ref. 230.

ein, wie an dem sich entwickelnden chloroformartigen Geruch zu erkennen ist. Das Alkyljodid wurde durch Siedepunktsbestimmungen (44.2°) und Analyse als Jodmethyl erkannt, während aus dem Rückstand eine gut charakterisirte Säure nicht erhalten wurde.

Eine quantitative Bestimmung ergab die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen. Die Sinapinsäure ist also sicher keine Butylengallussäure.

Nach den bisherigen Ermittlungen bleiben noch zwei Methingruppen unterzubringen; am naheliegendsten war, dass dieselben zusammen mit der Carboxylgruppe eine Seitenkette von der Structur CH:CH.COOH bilden. Der Nachweis dieser Kette durch Aufhebung der doppelten Bindung mittels Brom oder Bromwasserstoff gelang nicht¹⁾, wohl aber nach Ueberführung in den Methyläther durch Aboxydiren der Seitenkette.

Methylsinapinsäuremethylester.

Eine Lösung von einem Molekül Sinapinsäure in Methylalkohol wurde mit 2 Mol. Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl in der Druckflasche bis zum Verschwinden des Niederschlages von basischem sinapinsauerm Natrium erhitzt (8 Stunden). Das Reactionsproduct wurde zur Bindung unveränderter Sinapinsäure mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Gelbliche, glänzende Blättchen vom Schmp. $91-91.5^{\circ}$ und der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3$. Der Ester ist unzersetzt destillirbar.

Methylsinapinsäure.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali ist obiger Methylester leicht verseifbar. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure krystallisirt die Methylsinapinsäure in ansehnlichen Nadeln vom Schmp. $123.5-124^{\circ}$ aus. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$.

Oxydation der Methylsinapinsäure.

Die Methylsinapinsäure wurde in alkalischer Lösung bei $60-65^{\circ}$ allmählich mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydirt. Beim Erkalten der filtrirten, angesäuerten und eingeeengten Lösung schieden sich lange, nadelförmige Krystalle aus, die sich durch Schmelzpunkt (167°), Elementaranalyse und Molekulargröße als Trimethylgallussäure erwiesen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Procente: C 56.60, H 5.66.

Gef. » » 56.17, » 5.63.

Molekulargew. ber. » 212 gef. » 211.8.

¹⁾ Cfr. Will, diese Berichte 16, 2118.

Hierdurch ist für die Sinapinsäure die Seitenkette $\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ bewiesen und es ergeben sich für dieselben die beiden Formeln:

Um zwischen beiden Formeln die Entscheidung zu treffen, boten sich verschiedene Wege. Durch G. Körner¹⁾ ist eine Dimethylgallussäure, die Syringasäure, bekannt, der wegen Ueberführung in Dioxychinondimethyläther, nachweislich die Formel I bezüglich der Stellung der Methoxylgruppen zum Hydroxyl zukommt. Gelingt es die Sinapinsäure in eine Dimethylgallussäure überzuführen, so musste Formel I der Constitution entsprechen, wenn die erhaltene Säure identisch mit Syringasäure war, im andern Falle die Formel II. Gelingt die Ueberführung in eine Dimethylgallussäure nicht, so konnte das Verhalten gegen Chromsäure noch Aufschluss über die Constitution geben, wobei obiger Dioxychinondimethyläther (Formel I) oder nicht (Formel II) entstehen konnte. Beide Wege haben, wenn auch zum Theil auf Umwegen, zum Ziele geführt.

Die Versuche, die Sinapinsäure selbst direct zu einer Dimethylgallussäure zu oxydiren, schlugen stets fehl. Die Gegenwart des freien Hydroxyls verhindert einen glatten Verlauf der Reaction²⁾. Es musste daher zuvor das Wasserstoffatom desselben durch ein Radikal ersetzt werden, wobei sich Aethyl als ungeeignet erwies, da es sich nicht glatt einführen liess; hingegen bot der Ersatz desselben durch Acetyl keine Schwierigkeit. Daher wurde die Acetylsinapinsäure das Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche.

Oxydation der Acetylsinapinsäure.

Die in Wasser unlösliche Acetylsinapinsäure wurde mit Wasser fein verrieben und bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach mit etwas mehr, als der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt, der geringe Ueberschuss durch Alkoholzusatz unschädlich gemacht. Die erhaltene Säure glich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in ihrem Aeusseren ganz der von mir dargestellten Acetylsyringasäure, unterschied sich aber durch den etwas niedrigeren und wenig scharfen Schmelzpunkt von letzterer, was offenbar durch eine beigemengte Verunreinigung bedingt war (Schmp. 167° und 181°). Die oxydirte Acetylsinapinsäure wurde daher durch Verseifen mit Barytwasser in Dimethylgallussäure übergeführt, deren hohe Krystallisationsfähigkeit eine leichte Reinigung erwarten liess.

¹⁾ Gaz. chim. ital. 18, 209—219.

²⁾ Cfr. Tiemann, diese Berichte 8, 511.

Dimethylgallussäure.

Der Schmelzpunkt der aus Sinapinsäure erhaltenen Dimethylgallussäure stimmte nach zweimaligem Umkrystallisiren genau mit dem der Syringasäure überein (Schmp. 202°), ebenso das Aeusserere (lange, biegsame, seidenglänzende Nadeln) und die Löslichkeitsverhältnisse. Elementaranalyse und Molekularbestimmung führten zur Formel $C_9H_{10}O_5$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_5$.

Procente: C 54.54, H 5.05.

Gef. " " 54.39, " 5.13.

Mol.-Gew. Ber. 198. Gef. 197.7.

Die Identität beider Säuren wurde ferner nachgewiesen durch das Verhalten gegen Eisenchlorid — rothbraune Färbung; gegen alkoholische Zinkacetatlösung — weisser, äusserst feiner, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Chlorammonium löslich in Ammoniak; und gegen alkoholische Kupferacetatlösung — fein vertheilter rothbrauner Niederschlag, anscheinend eine Cuproverbindung, löslich in überschüssiger Essigsäure. Beide Salze waren zur Analyse nicht geeignet.

Die Methylester beider Säuren zeigten den Schmp. 83—84° und krytallisirten mit einem Mol. Wasser. Das neutrale Baryumsalz krystallisirt aus verdünnten Lösungen in der von Körner beschriebenen, Ferrocyankalium ähnlichen Form mit 3 Mol. Wasser aus concentrirten in wasserfreien Krusten.

Der Sinapinsäure ist daher die Formel I zuzuerkennen.

Oxydation der Sinapinsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Bei der Parastellung des freien Hydroxyls zur Seitenkette stand zu erwarten, dass die Sinapinsäure, wie die Syringasäure und der Propylpyrogalloldimethyläther Hofmann's¹⁾, durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure in Dioxychinondimethyläther übergehen würde. Bei Anwendung von conc. Salpetersäure wurde eine bei 132—133° schmelzende, nicht näher untersuchte Nitroverbindung erhalten. Hingegen bewirkten Kaliumdichromat und Schwefel- oder Essig-Säure leicht die Bildung obigen Chinons, das dem Reactionsproduct durch Ausschütteln mit Chloroformäther entzogen wurde. Das Chinon wurde aus Eisessig in dicken, goldgelben Prismen vom Schmp. 249° (Hofmann 250°) erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es die von Hofmann beschriebene, schön carmoisinrothe Färbung. Durch schweflige Säure wurde es in das bei 158° schmel-

¹⁾ Diese Berichte 8, 67 und 11, 332.

zende Hydrochinon übergeführt, dessen verdünnte wässrige Lösung beim Stehen an der Luft durch Oxydation wieder das Chinon ergab.

Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_8H_8O_4$.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_4$.

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.27, » 4.88.

Zum Schluss sei auf die Beziehungen der Sinapinsäure zum Syringin hingewiesen. Das Syringin besitzt nach den Ermittlungen Körner's die Constitution

Demselben liegt also der Alkohol zu Grunde, dessen correspondirende Säure die Sinapinsäure ist;

Der ausführliche Bericht über die Sinapinsäure wird binnen Kurzem im »Archiv der Pharmacie« erscheinen.

420. A. Hantzsch: Umlagerung bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide.

[Nach Versuchen der HHrn. A. Schleissing und M. Jäger.]

(Eingegangen am 12. October.)

Die ersten Andeutungen dieser eigenthümlichen intramolekularen Atomwanderung lassen sich einer bereits vor vierzehn Jahren erschienenen Arbeit von Silberstein über die Diazoderivate des symmetrischen Tribromanilins ¹⁾ entnehmen. Danach entsteht aus Tribrombenzoldiazoniumnitrat, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot ONO_2$, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure neben anderen Producten Tribromdiazoniumchloriddibromid, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot ClBr_2$, dessen Bildung nur möglich ist, wenn aus einem Theil des Tribromsalzes das Brom aus dem Benzolkern getreten ist und sich an einen anderen Theil des Salzes angelagert hat.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 27, 98.