

# Über einige neue Derivate von Di- und Trioxybenzoesäuren

von

**Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1913.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über den Einfluß der Art und Stellung der Substituenten auf die Festigkeit der Bindung der Carboxylgruppen in den substituierten Benzoesäuren war ich genötigt, eine Anzahl von Verbindungen, die bisher unbekannt waren, neu darzustellen. Im nachstehenden soll nun kurz über einige dieser Verbindungen, soweit sie nicht schon in früheren Veröffentlichungen beschrieben wurden, kurz berichtet werden.

## **Amidobrom- $\beta$ -resorcylsäure.**

Chlorhydrat der Amidobrom- $\beta$ -resorcylsäure. Zur Darstellung dieser Verbindung ist es am zweckmäßigsten, die Nitrobrom- $\beta$ -resorcylsäure in möglichst wenig warmem Alkohol zu lösen und hierauf mit verdünnter, mit Salzsäure angesäuerter Stannochloridlösung auf dem Wasserbade bis zur Vollendung der Reaktion zu digerieren. Hierauf wird mit viel konzentrierter Salzsäure versetzt und erkalten gelassen; man erhält dann das chlorwasserstoffsäure Salz der Amidoverbindung in Form blendend weißer, glänzender, nadelförmiger Krystalle (die Reduktion mit Zinn und Salzsäure ist nicht zu empfehlen, da ein größerer Überschuß an Säure die Amidoverbindung ausfällt, die sich dann mit den unlöslichen Verunreinigungen des Zinns vermenget, so daß die Reindarstellung erschwert wird).

Behufs Reinigung ist die Amidosäure mit verdünnter Salzsäure gründlich auf der Pumpe zu waschen, bis keine Spur Zinn mehr im Waschwasser nachweisbar ist.

Das Chlorhydrat der Amidobrom- $\beta$ -resorcylsäure wird durch verdünnte Salzsäure in der Wärme leicht gelöst, aus dieser Lösung aber durch konzentrierte Salzsäure ausgeschieden. Wasser zersetzt bei längerem Stehen unter Trübung, in Alkohol ist die Verbindung auch in der Hitze schwer löslich.

Beim Erhitzen färbt sie sich über  $200^{\circ}$  allmählich dunkler und beginnt sich langsam zu zersetzen; noch bei  $275^{\circ}$  konnte dabei kein Schmelzen wahrgenommen werden.

Die Analyse<sup>1</sup> lieferte folgende Werte:

0.3315 g bei  $110^{\circ}$  getrocknete Substanz gaben 0.1749 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O_4BrN.HCl$
Cl.....	13.04	12.45

Beim Kochen mit Wasser<sup>2</sup> lieferten 0.9426 g des Chlorhydrats in einer Stunde 0.0793 g  $CO_2$  (die Flüssigkeit färbte sich dabei dunkel), entsprechend 8.41%  $CO_2$ ; es waren demnach 47.40% der Säure zersetzt worden.

Bromhydrat der Amidobrom- $\beta$ -resorcylsäure. Diese Verbindung wurde durch Reduktion der Nitrobrom- $\beta$ -resorcylsäure mit Zinn und Bromwasserstoffsäure erhalten; sie schied sich beim Erkalten der heißen Lösung in glänzenden, farblosen Krystallen aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.3852 g bei  $105^{\circ}$  getrocknete Substanz gaben 0.2257 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O_4BrN.HBr$
Br.....	24.94	24.32

<sup>1</sup> Die Substanz in sehr viel Wasser gelöst und die Lösung mit Salpetersäure stark angesäuert, da sich sonst infolge der reduzierenden Wirkung der Amidoverbindung stark verunreinigtes Chlorsilber abscheidet.

<sup>2</sup> Unter den in den Monatsheften für Chemie, 32, 780, angegebenen Bedingungen.

Amidobrom- $\beta$ -resorcylsäure. Das Chlorhydrat wurde mit Wasser übergossen und einige Zeit damit erwärmt, hierauf erkalten gelassen und auf der Pumpe filtriert. Es wurden winzige, farblose Prismen erhalten, die bei  $280^\circ$  noch nicht geschmolzen waren, aber bereits Dunkelfärbung und deutliche Spuren von Zersetzung zeigten.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2933 g bei  $110^\circ$  getrocknete Substanz gaben 0.2183 g AgBr.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4BrN$
Br .....	32.25	31.67

Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem unter Dunkelfärbung ziemlich reichlich löslich; ebenso lösen Alkohol, Äther und Eisessig in der Kälte nur sehr wenig, bei höherer Temperatur ist die Löslichkeit beträchtlich größer; aus heißem Alkohol krystallisiert die Säure in feinen, farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

### Bromdiao- $\beta$ -resorcylsäure.

Das Bromhydrat der Amidobrom- $\beta$ -resorcylsäure wurde mit Wasser und etwas verdünnter Bromwasserstoffsäure übergossen, hierauf erhitzt und die zur Diazotierung nötige Menge Kaliumnitrit zugesetzt. Nun wurde heiß filtriert und das Filtrat erkalten gelassen, worauf sich glänzende, dunkelorange gelbe Krystalle ausschieden, die beim Erhitzen verpuffen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0.2012 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0.1447 g AgBr.  
 II. 0.3219 g exsikkatortrockene Substanz gaben  $31.6 \text{ cm}^3 \text{ N}$  bei  $17^\circ$  und 740 mm.

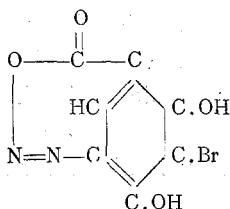
In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3O_4BrN_2$
Br .....	30.61	30.89
N .....	11.09	10.81

Die Substanz ist in der Kälte in Wasser, Äther, Eisessig schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich, Alkohol löst schon

bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich reichlich, Benzol löst auch bei höherer Temperatur nur wenig.

Zur Durchführung der Diazotierung ist es vor allem nötig, daß die Amidosäure vollkommen von anhängenden Spuren Zinnchlorür befreit wird. Auch dann gelingt es nicht immer, die Diazosäure in schönen Krystallen zu erhalten; so wurde gelegentlich der Diazotierung des Chlorhydrats an Stelle der schönen Krystalle ein gelbes Pulver erhalten, das aber, wie die Analyse bewies, reine Diazosäure war (0·2930 g lufttrockene Substanz gaben 0·2093 g AgBr; gef. 30·40%, ber. 30·89%).

Was die Konstitution der Diazosäure anbelangt, so ist zu erwähnen, daß hier analog wie bei der Diazosalicylsäure eine Art inneres Salz vorliegt, entsprechend der Formel:



### 3-Brom- $\beta$ -resorcylsäure.

Die Bromdiazoo- $\beta$ -resorcylsäure wurde in Kalilauge gelöst und mit einer alkalischen Stannochloridlösung versetzt; nach Aufhören der Stickstoffentwicklung wurde in Salzsäure gegossen und in die Kälte gestellt. Die Ausscheidung wurde abgesaugt, in Alkohol gelöst, hierauf mit etwas heißem Wasser versetzt und die Lösung in den Exsikkator gestellt; es schieden sich braungefärbte, kugelige Drusen aus, die, aus heißem Wasser krystallisiert, braune Nadeln vom Schmelzpunkt 202° lieferten.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0·1593 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1270 g AgBr.  
 II. 0·1355 g bei 100° getrocknete Substanz<sup>1</sup> gaben 0·1105 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_5O_4Br$
Br .....	33·92	34·70	34·33

<sup>1</sup> Zweite Fraktion, aus strohgelben Nadeln bestehend.

Mit Eisenchlorid färbt sich wässrige Lösung der Substanz rotviolett.

Verhalten der 3-Brom- $\beta$ -resorcylsäure beim Kochen mit Wasser. 0.7216 g der Säure wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht und lieferten dabei 0.0616 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 8.53% CO<sub>2</sub>; es waren demnach 45.18% der Säure zersetzt worden, während von der 5-Brom- $\beta$ -resorcylsäure unter denselben Verhältnissen 19.67%, von der  $\beta$ -Resorcylsäure selbst 49.11% zersetzt worden waren. Die Zersetzlichkeit ist also nahezu die gleiche wie bei der  $\beta$ -Resorcylsäure, so daß die Nachbarschaft der beiden Hydroxylgruppen die stabilisierende Wirkung des Broms in der Meta-stellung zur Carboxylgruppe nahezu aufhebt.

### Amidogentisinsäure.

2 g Nitrogentisinsäure wurden mit stark verdünnter Salzsäure und Stannochlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade digestiert, hierauf erkalten gelassen und bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Die ausgeschiedenen Krystallkrusten wurden abgesaugt und in heißem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, gelöst, die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert und in die Kälte gestellt. Es wurden so farblose, häufig zu Drusen vereinigte, an den Enden zugespitzte Tafeln erhalten, die abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurden.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.2496 g Substanz gaben 0.1629 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> · HCl
C .....	16.14	17.26

Da das Chlorhydrat der Amidogentisinsäure durch Wasser unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt wird, war offenbar auch hier schon beim Waschen trotz des Zusatzes von Salzsäure etwas Chlorwasserstoff weggegangen. Daß tatsächlich das Chlorhydrat der Amidogentisinsäure vorlag, beweist folgender Versuch.

Die vorhin erhaltene Verbindung wurde mit Wasser einige Zeit gekocht, hierauf heiß filtriert. Der Rückstand (*a*) wurde mit Wasser gründlich gewaschen und hierauf getrocknet. Beim Erhitzen in der Kapillare trat bei 204° Zersetzung ein, nachdem schon vorher Dunkelfärbung stattgefunden hatte.

Das heiße Filtrat von *a* lieferte beim Erkalten farblose Krystallblätter, die beim Erhitzen in der Kapillare genau das gleiche Verhalten zeigten. Beide Substanzen waren vollkommen frei von Chlorwasserstoff.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0.2446 g Substanz gaben 17.8 cm<sup>3</sup> N bei 18° und 743 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>
N .....	8.22	8.28

Es lag demnach freie Amidogentisinsäure vor. Die Säure ist in Alkohol und Eisessig auch in der Hitze schwer löslich; von Natriumcarbonat wird sie unter rasch zunehmender Dunkelfärbung gelöst.

### Oxyhydrochinondimethyläthersäure.

G. Bargellini und E. Martegiani<sup>1</sup> hatten durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Oxyhydrochinoncarbonsäure in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart größerer Mengen Alkali neben anderen Produkten auch Asaronsäure erhalten, wodurch die Struktur der Oxyhydrochinoncarbonsäure festgestellt werden konnte. Unter den Reaktionsprodukten war auch eine Verbindung erhalten worden, die von den genannten Forschern ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersucht worden war, die aber vermutungsweise als ein unvollkommen methyliertes Produkt angesprochen wurde. Ich hatte nun gelegentlich eines Versuches, die Hydrochinoncarbonsäure in wässrig alkalische Lösung mit Dimethylsulfat zu methylieren,

<sup>1</sup> Gazzetta chimica italiana, 42, II, 351.

die Beobachtung gemacht, daß dabei keine Asaronsäure, an deren Stelle aber die vorhin erwähnte Verbindung als Hauptprodukt entstand. Die nähere Untersuchung zeigte dann, daß es sich hierbei um die Oxyhydrochinondimethyläthersäure handelte, die nachstehend kurz beschrieben werden soll.

5 g Oxyhydrochinoncarbonsäure wurden in 50 cm<sup>3</sup> 20prozentiger Kalilauge gelöst und mit 23 g Dimethylsulfat geschüttelt, hierauf nach eintägigem Stehen mit Salzsäure angesäuert, die dadurch bewirkte Abscheidung abgesaugt und aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisiert. Man erhält so bräunliche Nadeln, deren Lösung mit Eisenchlorid blau gefärbt wird; bei 202° schmilzt die Substanz unter starkem Aufschäumen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1917 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·0921 g H<sub>2</sub>O und 0·3823 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2991 g bei 100° getrocknete Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·6948 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>
C .....	54·39	54·54
H .....	5·34	5·05
O·CH <sub>3</sub> .....	30·66	31·31 (2 O·CH <sub>3</sub> )

Die Substanz war demnach Oxyhydrochinondimethyläthersäure. Asaronsäure konnte unter den Reaktionsprodukten nicht gefunden werden, war demnach, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge entstanden. Die Oxyhydrochinondimethyläthersäure ist in Wasser auch bei Siedetemperatur nur sehr schwer löslich, Alkohol löst reichlichere Mengen, ein noch besseres Lösungsmittel ist Eisessig.

Oxyhydrochinondimethyläthersäuremethylester. Diese Verbindung entsteht leicht aus der Oxyhydrochinondimethyläthersäure durch Erhitzen mit Natriummethylat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, kann aber auch direkt aus Oxyhydrochinoncarbonsäure mittels Natriummethylat und Methyljodid erhalten werden.

2 g Oxyhydrochinoncarbonsäure wurden in Methylalkohol gelöst, hierauf eine Lösung von Natriummethylat und 10 g Methyljodid zugefügt und 3 Stunden auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, wobei eine zähe, von wenig Krystallen durchsetzte Masse zurückblieb. Diese wurde mit Alkohol in Lösung gebracht und mit stark verdünnter Sodalösung versetzt, wobei sich ein Krystallbrei ausschied, der abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Man erhält so farblose Nadeln, die bei 95° schmelzen, in kaltem Wasser schwer löslich sind und deren Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 4.702 mg Substanz (nach Dr. Pregl's Methode von Dr. Lieb analysiert) gaben 2.29 mg H<sub>2</sub>O und 9.725 mg CO<sub>2</sub>.  
 II. 4.395 mg Substanz (nach Dr. Pregl's Methode von Dr. Lieb analysiert) gaben 14.335 mg AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>
C .....	56.41	56.60
H .....	5.58	5.66
O.CH <sub>3</sub> .....	43.06	43.87