

Über den Styphninsäuremonomethyläther und über ein neues Trinitroguajakol, das 2-Oxy-1-methoxy-3, 4, 5-trinitrobenzol

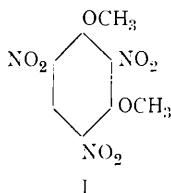
Von

Moritz Kohn und Georg Löff

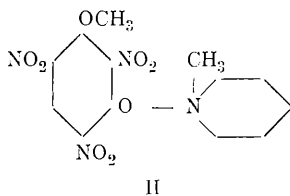
(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1924)

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit F. Grauer¹ vor längerer Zeit gezeigt, daß das Trinitroanisol (Pikrinsäuremethyläther) mit Pyridin unter Bildung von *N*-Methyl-Pyridiniumpikrat reagiert. Wir haben nun den Styphninsäuredimethyläther (I),



der zuerst von Hönig² beschrieben worden ist, ebenfalls der Einwirkung von Pyridin unterworfen. Es erfolgt rasche Umsetzung, die durch Erwärmen vervollständigt wird. Dabei war die Möglichkeit der Addition von einem oder von zwei Molekülen Pyridin vorhanden. Die Methoxylbestimmung ergibt die Anwesenheit einer Methoxylgruppe im Additionsprodukte. Demnach wird ein Pyridinmolekül aufgenommen unter Bildung des gelben *N*-Methyl-Pyridiniumsalzes des Styphninsäuremonomethyläthers (II).

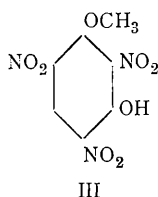


Auch mit Chinolin erhält man eine analoge gelbe Additionsverbindung, die ein Methoxyl enthält, das *N*-Methyl-Chinoliniumsalz des Styphnin-

¹ Monatshefte für Chemie 34, 1751 (1913).

Berliner Berichte 11, 1042 (1878).

säuremonomethyläthers. Durch Zerlegung dieser Additionsprodukte mit Salzsäure wird der Styphninsäuremonomethyläther (III)



in Freiheit gesetzt. Zu lange Einwirkung oder Erwärmung ist dabei zu vermeiden, damit sich der Monomethyläther nicht zur Styphninsäure verseift.

Der Styphninsäuremonomethyläther findet sich schon in einer Abhandlung von Blanksma¹ aus dem Jahre 1902 erwähnt. Es ist diesem Autor, der Natriummethylat auf 2, 3, 4, 6-Tetranitrophenol wirken ließ, wohl nicht gelungen, den Monomethyläther zu isolieren. Aber er behauptet, sein Vorhandensein durch die Stickstoffbestimmung im Strychninsalz erschlossen zu haben. Immerhin ist bei dem großen Molekulargewicht des Salzes die bloße Stickstoffbestimmung, die er angibt, kaum ausreichend, um die Richtigkeit seiner Behauptung zu beweisen; nur eine Methoxylbestimmung hätte die Frage einwandfrei entscheiden können. In einer Patentschrift veröffentlicht Claessen², daß er durch längeres Kochen des 2, 3, 4, 6-Tetranitroanisols mit Wasser den Styphninsäuremonomethyläther erhalten habe. Über den Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften der Substanz finden sich auch hier keine Angaben.

Der Styphninsäuremonomethyläther ist eine der Pikrinsäure analoge einbasische Säure; wir haben sein Pyridin- und sein Chinolinsalz dargestellt.

Durch Kochen mit Bromwasserstoff und Eisessig wird der Styphninsäuredimethyläther (I) leicht und vollständig zur Styphninsäure entmethyliert. Auch mit Kalilauge kann man den Styphninsäuredimethyläther zu Styphninsäure verseifen, wie Kauffmann und Franck³ gefunden haben. Vermeulen⁴ spricht ebenfalls von der Verseifbarkeit des Styphninsäuredimethyläthers zur freien Säure, ohne aber das Mittel anzugeben, dessen er sich zu diesem Zwecke bedient hat. Wir haben uns überzeugt, daß sich auch der Styphninsäuremonomethyläther (III) mit Kalilauge leicht zur Styphninsäure verseifen läßt.

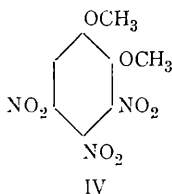
¹ Recueil des travaux chimiques 21, 259 (Zentralblatt 1902; II., 518).

² Zentralblatt 1916; I., 240.

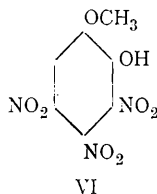
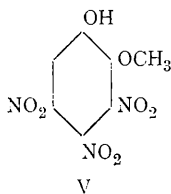
Berliner Berichte 40, 4004 (1907).

⁴ Recueil des travaux chimiques 38, 107 (Zentralblatt 1919; I., 830).

Wesentlich anders als der Styphninsäuredimethyläther verhält sich das von Tiemann und Matsmoto¹ entdeckte Trinitroveratrol bei der Einwirkung eines Bromwasserstoff-Eisessiggemisches in der Hitze. Die Struktur des genannten Nitrokörpers ist von Blanksma² aufgeklärt worden, welcher ihn als das 1,2-Dimethoxy-3,4,5-trinitrobenzol (IV)



erkannt hat, was später von Klemenc³ bestätigt wurde. Wenn man das Trinitroveratrol fünf Viertelstunden lang mit Bromwasserstoff und Eisessig erhitzt, so wird nur eine Methoxygruppe verseift. Bei dieser Reaktion können die beiden Trinitroguajakole, das 1-Oxy-2-methoxy-3,4,5-trinitrobenzol (V) und das 2-Oxy-1-methoxy-3,4,5-trinitrobenzol (VI)



entstanden sein. Die Formel V müssen wir ausschließen, weil beim Trinitroveratrol das Methoxyl in der Stellung 2 durch die Anwesenheit einer ortho- und einer paraständigen Nitrogruppe beweglicher sein muß als das Methoxyl in der Stellung 1. Überdies hat Blanksma⁴ durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trinitroveratrol (IV) das 2,4-Diamino-3,5-dinitroanisol erhalten, also auch das Methoxyl in der Stellung 2 durch eine Aminogruppe substituiert. Wir tragen daher kein Bedenken, unser Trinitroguajakol als 2-Oxy-1-methoxy-3,4,5-trinitrobenzol (VI) aufzufassen. Unser Trinitroguajakol, das einen Schmelzpunkt von 143 bis 149° unter Zersetzung zeigt, ist deutlich unterschieden von dem Trinitroguajakol von Pollecoft und Robinson,⁵ von welchem die beiden genannten Forscher den Schmelzpunkt 129° unter Zersetzung

¹ Berliner Berichte 9, 939 (1876).

Recueil des travaux chimiques 24, 314 (Zentralblatt 1905; II., 1176).

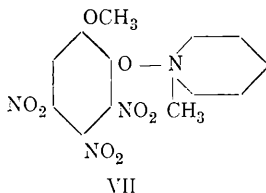
Monatshefte für Chemie 32, 457 (1911).

⁴ Recueil des travaux chimiques 24, 315 (Zentralblatt 1905; II., 1176).

⁵ Journal of the Chemical Society 113, 653 (Zentralblatt 1919; I., 724).

angeben und welches das 2-Oxy-1-methoxy-3, 4, 6-trinitrobenzol ist. Wir haben von unserem Trinitroguajakol das Pyridinsalz, das Chinolinsalz und das Benzoylderivat dargestellt. Trinitroguajakol reagiert als einbasische Säure.

Läßt man auf das Trinitroveratrol von Tiemann und Matsumoto (IV) Pyridin oder Chinolin in der Wärme einwirken, so gewinnt man das *N*-Methyl-Pyridiniumsalz des Trinitroguajakols (VII)



und ebenso das entsprechende *N*-Methyl-Chinoliniumsalz, beide in leuchtend roten Nadeln. Hier wird die gleiche Methoxylgruppe angegriffen wie bei der Entmethylierung des Trinitroveratrols mit Bromwasserstoff und Eisessig in der Hitze; denn bei der Zersetzung der beiden Additionsverbindungen durch Säuren entsteht das gleiche Trinitroguajakol vom Schmelzpunkt 143 bis 149° unter Zersetzung.

Darstellung des Styphninsäuredimethyläthers (I).

Wir versuchten, den Styphninsäuredimethyläther aus Resorzindimethyläther nach den Angaben von M. Hömig¹ darzustellen. Hömig vermischte den Resorzindimethyläther mit Salpetersäure von gewöhnlicher Konzentration und trug das Gemisch in konzentrierte Schwefelsäure ein. Sudborough und Picton² sind ebenso vorgegangen. Hielten wir uns an diese Literaturangaben, so ließ sich auch bei noch so sorgfältiger Kühlung mit einem Eis-Salzgemisch ein Nitrierungsverlauf von explosiver Heftigkeit schon nach dem Zufließen von wenigen Tropfen nicht vermeiden. Ebenso wirkt auf den Resorzindimethyläther die kleinste Menge rauchender Salpetersäure unter vehementer Zersetzung ein. Darum haben wir den Resorzindimethyläther stufenweise nitriert, indem wir ihn zuerst in seine Dinitroverbindung überführten. Auch hier erwies sich Hömig's Vorschrift als undurchführbar; daher mußten wir seine Darstellungsweise modifizieren:

10 cm³ Resorzindimethyläther werden in 20 cm³ Eisessig gelöst und mit 30 cm³ farbloser konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die Lösung bleibt zunächst klar, nach 3 bis 6 Minuten beginnen sich schwarzgrüne Schlieren zu zeigen, die sich rasch über die

¹ A. a. O.

² Journal of the Chemical Society 89, 592 (Zentralblatt 1906; II., 32).

ganze Flüssigkeit verbreiten. Nun entwickelt diese heftig braune nitrose Gase und wallt manchmal stark auf, weshalb es ratsam ist, die Reaktion in einem nicht zu kleinen Gefäße vorzunehmen. Man wartet vom ersten Anfang der Gasentwicklung an genau eine Minute und gießt das schwarzgrüne Gemisch auf einmal in einen Liter Wasser. Die schwarze Emulsion, die so entsteht, scheidet bald ein Öl ab, das immer fester, schließlich harzig und, wenn das Gemenge über Nacht stehen bleibt, zu einem schmutzig-dunkelbraunen Produkt von körnig-krystallinischer Struktur wird. Man saugt ab, trocknet im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure und kann den rohen Dinitroresorzindimethyläther zur höheren Nitrierung verwenden. Dazu trägt man ihn unter Kühlung in ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure ein, wobei auf je 1 g des Dinitroäthers 5 cm^3 Salpetersäure und 5 cm^3 Schwefelsäure genommen werden. Man läßt nun die Lösung eine Stunde lang in der Kälte stehen und gießt sie dann unter Umrühren in viel Wasser; dabei entsteht eine rote Fällung. Wenn sich diese abgesetzt hat, wird sie abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die fast weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 123° , die sich dabei ergeben, entsprechen den Daten, welche Hönig vom Styphninsäuredimethyläther mitteilt. Die Ausbeute beträgt $48\frac{0}{10}$ der Theorie.

Noch zweckmäßiger ist es, in der folgenden Weise zu arbeiten:

25 g Resorzindimethyläther werden in dem sechsfachen Volum konzentrierter Schwefelsäure unter allmählichem Vermengen in einer Reibschale gelöst. Die gut gekühlte Masse wird sehr langsam in ein Gemisch von 150 cm^3 rauchender Salpetersäure und 150 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, welches sich in einem mit Eiswasser und Eisstücken gekühlten Kolben befindet. Schließlich werden noch 50 cm^3 rauchender Salpetersäure zugegeben. Man läßt eine halbe Stunde unter Eiskühlung stehen, gießt sodann auf Eisstücke und krystallisiert aus Alkohol um. Ausbeute $50\frac{0}{10}$ der theoretischen.

N-Methyl-Pyridiniumsalz (II) des Styphninsäuremonomethyläthers.

7 g Styphninsäuredimethyläther werden mit 3 g Pyridin versetzt. Dabei bildet sich unter leichter Erwärmung ein fester Kuchen. Nun erhitzt man drei Viertelstunden lang in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem siedenden Wasserbade, wobei sich das feste Produkt wieder mit gelber Farbe löst. Nach dem Erkalten setzt man etwa 100 cm^3 Äther zu, verrührt gut und läßt eine Stunde stehen. Dann wird die ausgeschiedene feste Masse abfiltriert und mit Äther bis zum Verschwinden des Pyridingeruches nachgewaschen. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131 bis 132° . Eine Probe der Substanz, auf dem Metallspatel über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzt sich heftig.

I. $6\cdot290$ mg Substanz lieferten $0\cdot930$ cm^3 N bei 716 mm Hg und 17° über 50prozentiger Lauge.¹

II. $0\cdot2308$ g Substanz lieferten $0\cdot1587$ g AgJ nach Zeisel.

¹ Die Ausführung der Mikroanalysen verdanken wir A. Rupprecht.

Gefunden: I. N $16 \cdot 40^{0}_{10}$; II. CH_3O $9 \cdot 09^{0}_{10}$.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$: N $15 \cdot 91^{0}_{10}$, CH_3O $8 \cdot 81^{0}_{10}$.

***N*-Methyl-Chinoliniumsals des Styphninsäuremonomethyläthers.**

3 g Styphninsäuredimethyläther werden in 6 g Chinolin gelöst und drei Viertelstunden lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Durch Hinzufügung von Äther setzt sich eine gelbe Masse ab, die durch Verrühren zerteilt wird. Man läßt eine Stunde unter dem Äther stehen, filtriert und wäscht mit Äther nach. Feine, gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzpunkt 151°

I. $6 \cdot 040 \text{ mg}$ Substanz lieferten $0 \cdot 784 \text{ cm}^3$ N bei 715 mm/Hg und 18° über 50prozentiger Lauge.

II. $6 \cdot 225 \text{ mg}$ $0 \cdot 813 \text{ cm}^3$ N bei 712 mm/Hg und 19° über 50prozentiger Lauge.

III. $0 \cdot 2165 \text{ g}$ $0 \cdot 1328 \text{ g}$ Ag J nach Zeisel.

Gefunden: I. N $14 \cdot 32^{0}_{10}$; II. N $14 \cdot 30^{0}_{10}$; III. CH_3O $8 \cdot 11^{0}_{10}$.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_4$: N $13 \cdot 93^{0}_{10}$, CH_3O $7 \cdot 71^{0}_{10}$.

Styphninsäuremonomethyläther (III).

Man verreibt das *N*-Methyl-Pyridiniumsals oder das *N*-Methyl-Chinoliniumsals des Styphninsäuremonomethyläthers mit verdünnter Salzsäure in geringem Überschuß und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Benzol aus. Die benzolische Lösung wird etwa auf ein Zehntel bis ein Fünfzehntel des Volums eingedampft und die Substanz durch Petroläther ausgefällt. Zum Umkrystallisieren wird in warmem Benzol gelöst und erst ein kleiner Anteil Petroläther zugesetzt, wodurch eine unreine Fraktion ausfällt, die durch einen höheren als den richtigen Schmelzpunkt einen starken Styphninsäuregehalt verrät. Der Rest wird durch einen Überschuß von Petroläther gefällt, ist viel heller gefärbt und schmilzt bei 80° . Die hellgelbe krystallinische Substanz wird beim Übergießen mit Wasser viel intensiver gelb. Auch die Hände werden durch sie stark gelb gefärbt.

I. $22 \cdot 140 \text{ mg}$ Substanz lieferten $26 \cdot 380 \text{ mg}$ CO_2 und $3 \cdot 880 \text{ mg}$ H_2O .

II. $4 \cdot 630 \text{ mg}$ $0 \cdot 696 \text{ cm}^3$ N bei 719 mm/Hg und 19° über 50prozentiger Lauge.

III. $0 \cdot 2301 \text{ g}$ $0 \cdot 1990 \text{ g}$ Ag J nach Zeisel.

IV. $0 \cdot 1515 \text{ g}$ $0 \cdot 1364 \text{ g}$ Ag J

Gefunden: I. C $32 \cdot 48^{0}_{10}$, H $1 \cdot 96^{0}_{10}$; II. N $16 \cdot 63^{0}_{10}$; III. CH_3O $11 \cdot 43^{0}_{10}$; IV. CH_3O $11 \cdot 90^{0}_{10}$.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3$: C $32 \cdot 43^{0}_{10}$, H $1 \cdot 95^{0}_{10}$, N $16 \cdot 22^{0}_{10}$, CH_3O $11 \cdot 98^{0}_{10}$.

Pyridinsals des Styphninsäuremonomethyläthers.

Zur heißen wässrigen Lösung des Styphninsäuremonomethyläthers wird etwas mehr als 1 Mol Pyridin gefügt, noch

einmal aufgekocht und heiß durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Erkalten scheiden sich glänzende, gelbe Nadeln ab, die aufs Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden. Der Schmelzpunkt scheint von der Art des Erhitzens abhängig zu sein. Es wurden Zersetzungspunkte zwischen 140 und 145° beobachtet.

- I. 5·690 *mg* Substanz lieferten 0·882 *cm*³ N bei 715 *mm*/Hg und 18° über
50prozentiger Lauge.
II. 0·1549 0·1079 *g* AgJ nach Zeisel.

Gefunden: I. N 17·11⁰/₁₀; II. CH₃O 9·21⁰/₁₀.

Berechnet für C₁₂H₁₀O₈N₄ N 16·57⁰/₁₀, CH₃O 9·18⁰/₁₀.

Chinolinsalz des Styphninsäuremonomethyläthers.

Zu einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung von Styphninsäuremonomethyläther wird etwas mehr als 1 Mol Chinolin gefügt. Das Salz fällt sofort aus, wird abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert. Es bildet feine, glänzend gelbe Nadeln. Wie beim Pyridinsalz läßt sich auch beim Chinolinsalz der Schmelzpunkt nicht fixieren, obwohl die Substanz immer scharf vom festen in den flüssigen Zustand übergeht; durch die Zersetzung, die immer zugleich mit dem Schmelzen eintritt, schwankt der Übergangspunkt zwischen 165 und 174°

- I. 6·085 Substanz lieferten 0·78 *cm*³ N bei 720 *mm*/Hg und 16° über
50prozentiger Lauge.
II. 0·1839 *g* 0·1044 *g* AgJ nach Zeisel.

Gefunden: I. N 14·34⁰/₁₀; II. CH₃O 7·50⁰/₁₀.

Berechnet für C₁₆H₁₂O₈N₄: N 14·44⁰/₁₀, CH₃O 7·99⁰/₁₀.

Styphninsäure aus dem Dimethyläther.

2 *g* Styphninsäuredimethyläther werden in 16 *cm*³ Eisessig gelöst, mit einem Überschuß von rauchender Bromwasserstoffsäure zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht und dann die Lösung in nicht zu viel Wasser eingetragen. Der Niederschlag ergibt nach dem Filtrieren, Trocknen und Umkrystallisieren aus Wasser seine Identität mit der Styphninsäure durch die Eigenschaften und durch den Schmelzpunkt von 172°

Styphninsäure aus dem Monomethyläther.

Der Styphninsäuremonomethyläther wird mit überschüssiger Kalilauge versetzt und zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann säuert man mit verdünnter Salzsäure an, filtriert die gebildete Styphninsäure ab und krystallisiert aus heißem Wasser um. Schmelzpunkt 173 bis 174°

3, 4, 5-Trinitroveratrol (IV).

Das Trinitroveratrol von Tiemann und Matsumoto¹ läßt sich am besten, d. h. mit den geringsten Verlusten infolge von Oxydation, durch stufenweise Nitrierung gewinnen. Dazu geht man vom Veratrol aus, dessen Darstellungsweise wir auf die folgende Art modifiziert haben: man versetzt 50 g Brenzkatechin mit einigen Gramm Natriumhydrosulfat und setzt erst jetzt 20prozentige Kalilauge und Dimethylsulfat im Überschuß zu. Auf diese Weise vermeidet man die lästige Bildung dunkelgrüner, klebriger Nebenprodukte; vielmehr scheidet sich so nach gründlichem Schütteln das Veratrol aus einer klaren Lösung von rosa Farbe aus. Nach dem Ausäthern empfiehlt es sich, die ätherische Lösung jedenfalls noch mit Kalilauge zu waschen. Man dampft den Äther ab und rektifiziert. Das so gewonnene Veratrol unterwirft man zuerst der Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure (ein Teil konzentrierter Salpetersäure von der Dichte 1·4 auf zwei Teile Wasser) in essigsaurer Lösung nach Moureu.² Das rohe Mononitroveratrol wird unter Kühlung in die sechsfache Gewichtsmenge von rauchender Salpetersäure (Dichte 1·5) eingetragen, die klare Lösung in Wasser gegossen, der Niederschlag nach dem Absitzen aufs Filter gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Es resultiert 4, 5-Dinitroveratrol.³ Dieses wird in rohem Zustande in ein Gemenge von gleichen Volumteilen rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, auf 10 g Dinitroveratrol nimmt man 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 25 cm³ rauchender Salpetersäure, wobei man energisch mit Eis kühlt. Hierauf wird das Gemenge auf einem etwa 80grädigen Wasserbade eine Viertelstunde lang erwärmt, wobei man, wenn nitrose Dämpfe aufzusteigen beginnen, sofort unterbricht und abkühlt. Wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, so fällt das vizinale Trinitroveratrol in weißgelber Farbe aus. Man filtriert und krystallisiert aus Alkohol um. Schmelzpunkt 145° Die Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Tiemann und Matsumoto überein.

2-Oxy-1-methoxy-3, 4, 5-trinitrobenzol (VI).

Das Trinitroveratrol wird in der dreifachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst, mit Bromwasserstoff (Dichte 1·78) im Überschuß versetzt und das Gemisch fünf Viertelstunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Gießt man in das dreifache Volum Wasser aus, so scheidet sich eine gelbe Masse ab, die filtriert und aus Wasser umkrystallisiert wird. Die lichtgelbe, körnig-krystallinische Substanz, die man so gewinnt, ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich und schmilzt unter Zersetzung zwischen 143 und 149°. Genauer läßt sich der Schmelzpunkt nicht fixieren, weil die immer zugleich eintretende Zersetzung nicht bei einem konstanten Temperaturpunkt vor sich geht. Das Trinitroguajakol färbt die Hände intensiv gelb und löst sich in Kalilauge mit roter Farbe.

- | | |
|---------------|--|
| I. 0·1598 | Substanz lieferten 0·1891 g CO ₂ und 0·0282 g H ₂ O. |
| II. 4·868 mg | 0·718 cm ³ N bei 709 mm Hg und 18° über
50prozentiger Lauge. |
| III. 8·975 mg | 1·28 cm ³ N bei 715 mm Hg und 15° über
50prozentiger Lauge. |

¹ A. a. O.

Bulletin de la Société chimique de France [3] 15, 647 (1896).

² Siehe Moureu, Comptes rendus 125, 31 (Zentralblatt 1897; II., 421).

Moureu, Bulletin de la Société chimique de France [3] 17, 816 (Zentralblatt 1897; II., 800).

Pisovschie, Berliner Berichte 43, 2138 (1910).

IV. 0·3081 g 0·2662 g AgJ nach Zeisel.

V. 0·1670 g 0·1541 AgJ

Gefunden: I. C 32·28₀%, H 1·97₀%; II. N 16·14₀%; III. N 15·90₀%;
IV. CH₃O 11·42₀%; V. CH₃O 12·19₀%.

Berechnet für C₇H₅O₈N₃: C 32·43₀%, H 1·95₀%, N 16·22₀%, CH₃O 11·98₀%.

Pyridinsalz des Trinitroguajakols.

Trinitroguajakol wird in heißem Wasser gelöst, mit etwas mehr als einem Mol Pyridin versetzt, kurze Zeit im Sieden erhalten und abkühlen gelassen. Dabei scheiden sich seidig glänzende, dunkelgelbe Nadeln in großer Menge aus, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und scharf im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie schmelzen bei 158° unter Zersetzung.

I. 3·975 mg Substanz lieferten 0·588 cm³ N bei 714 mm/Hg und 17° über
50prozentiger Lauge.

II. 0·1421 g 19·8 N bei mm/Hg und 17° über
33prozentiger Lauge.

III. 0·2890 g 0·2015 g AgJ nach Zeisel.

Gefunden: I. N 16·36₀%; II. N 16·04₀%; III. CH₃O 9·21₀%.

Berechnet für C₁₂H₁₀O₈N₄: N 16·57₀%, CH₃O 9·18₀%.

Chinolinsalz des Trinitroguajakols.

Eine heiße wässrige Lösung von Trinitroguajakol wird mit Chinolin in geringem Überschuß versetzt und kurze Zeit weiter erwärmt, dann abgekühlt, die entstandene gelbe Fällung abfiltriert und nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen aus Aceton umkrystallisiert. Die glänzenden, dunkelgelben Nadeln schmelzen bei 201° unter Zersetzung.

I. 6·430 mg Substanz lieferten 0·877 N bei 712 mm/Hg und 18° über
50prozentiger Lauge.

II. 0·2538 g 0·1605 g AgJ nach Zeisel.

Gefunden: I. N 14·99₀%; II. CH₃O 8·36₀%.

Berechnet für C₁₆H₁₂O₈N₄: N 14·44₀%, CH₃O 7·99₀%.

Benzoylderivat des Trinitroguajakols.

Wird Trinitroguajakol mit Benzoylchlorid und zehnprozentiger Natronlauge geschüttelt, so scheidet sich erst ölig, dann fest ein Produkt aus, das abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Es bildet weiße, glitzernde Krystalle vom Schmelzpunkt 146°

I. 4·390 mg Substanz lieferten 0·461 N bei 712 mm/Hg und 15° über
50prozentiger Lauge.

II. 4·300 0·460 N bei 712 mm/Hg und 17° über
50prozentiger Lauge.

Gefunden I. N 11.66^0_0 ; II. N 11.80^0_0 .

Berechnet für $C_{11}H_9O_9N_3$: N 11.57^0_0 .

N-Methyl-Pyridiniumsalz (VII) des Trinitroguajakols.

7 g Trinitroveratrol werden mit 3 g Pyridin versetzt und in einem mit Steigrohr versehenen Kolben drei Viertelstunden lang im Salzwasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten übergießt man das Reaktionsgemisch, das zu einem festen Kuchen erstarrt ist, mit etwa 100 cm^3 Äther und läßt es eine Stunde lang in verschlossenem Kolben stehen, um so das überschüssige Pyridin zu entfernen. Dann wird filtriert und mit Äther so lange nachgewaschen, bis jeder Pyridingeruch verschwunden ist. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält prächtige, tiefrote Nadeln vom Schmelzpunkt 120° . Sie sind in Wasser und in Alkohol löslich, in Äther unlöslich.

I. 0.1537 Substanz lieferten 20.2 N bei 763 mm Hg und 16° über $33\text{prozentiger Lauge}$.

II. 0.2890 0.1802 AgJ nach Zeisel.

III. 0.2393 0.1600 g AgJ

Gefunden: I. N 15.42^0_0 ; II. CH_3O 8.26^0_0 ; III. CH_3O 8.84^0_0 .

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_8N_4$: N 15.91^0_0 , CH_3O 8.81^0_0 .

N-Methyl-Chinoliniumsalz des Trinitroguajakols.

Die Darstellung geschieht ganz analog der des N-Methyl-Pyridiniumsalzes. Doch krystallisiert man aus Wasser um. Das Endprodukt besteht aus leuchtend roten Nadeln, die bei 161 bis 163° schmelzen.

I. 4.600 mg Substanz lieferten 0.583 cm^3 N bei 719 mm Hg und 17° über $50\text{prozentiger Lauge}$.

II. 5.500 mg 0.685 cm^3 N bei 719 mm Hg und 17° über $50\text{prozentiger Lauge}$.

III. 0.3087 0.1776 g AgJ nach Zeisel.

Gefunden: I. N 14.11^0_0 ; II. N 13.87^0_0 ; III. CH_3O 7.78^0_0 .

Berechnet für $C_{17}H_{11}O_8N_4$: N 13.93^0_0 , CH_3O 7.71^0_0 .

Zersetzung des N-Methyl-Pyridiniumsalzes und des N-Methyl-Chinoliniumsalzes des Trinitroguajakols.

Das N-Methyl-Pyridiniumsalz oder das N-Methyl-Chinoliniumsalz des Trinitroguajakols wird in einem Becherglase mit $20\text{prozentiger Schwefelsäure}$ in einem kleinen Überschuße verrieben und hierauf das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels findet man eine kompakte gelbe

Masse vor, die aus Wasser umkrystallisiert wird und sich als das oben beschriebene Trinitroguajakol erweist. Die aus heißem Wasser beim Erkalten auskrystallisierte Substanz bildet feine Nadeln. Im Laufe mehrerer Stunden erfolgt Umwandlung in körnige Krystalle, die unter dem Mikroskop als Rhomboeder erscheinen. Es schmilzt zwischen 143 und 149° unter Zersetzung und zeigt, vermengt mit dem Produkt, das aus Trinitroveratrol durch Entmethylierung mit Bromwasserstoff und Eisessig in der Hitze dargestellt ist, keine Depression des Schmelzpunktes.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: [133_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Kohn Moritz, Löff Georg

Artikel/Article: [Über den Styphninsäuremonomethyläther und über ein neues Trinitroguajakol, das 2-Oxy-l-methoxy-3, 4, 5-trinitrobenzol. 605-615](#)