

390. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber die Nitrirung des Acetylguajacols.

(Eingegangen am 22. Juni 1903.)

Barbier¹⁾ erhielt durch Anflösen des Acetylguajacols in einer Mischung von 10 Theilen Eisessig mit 2 Theilen rauchender Salpetersäure ein Nitroacetylguajacol vom Schmp. 135—136° und stellte daraus durch Verseifen mittels concentrirter Schwefelsäure ein bei 103° schmelzendes Nitroguajacol dar. (Der loc. cit. angegebene Schmp. 183° rührt nach einer Privat-Mittheilung des Autors von einem Druckfehler her.) Dem entsprechenden Amidogujacol vom Schmp. 127° schreibt er die folgende Constitution $C_6H_3(OH)(OCH_3)NH_2 = 1.2.6$ als wahrscheinlich zu; hierbei stützt er sich auf die Eigenschaft dieser Verbindung, das latente Bild zu entwickeln, sowie auf die Schmelzpunktdifferenz, die zwischen ihr und dem von Rupe²⁾ beschriebenen *p*-Amidogujacol (Schmp. 176—177°) besteht. Da wir selber den Toluol-*p*-sulfonsäureguajacolester³⁾ dargestellt haben, so unterwarfen wir ihn unter den oben angegebenen Bedingungen der Nitrirung, in der Erwartung, zum gleichen Resultat zu gelangen. Zuerst haben wir nachweisen können, dass der Ester in der Kälte nicht angegriffen wird, dass hingegen bei Wasserbadtemperatur ein Mononitroderivat vom Schmp. 145° entsteht, welches beim Verseifen ein bei 105° schmelzendes Mononitroguajacol liefert. Dasselbe dürfte mit der von Rupe (loc. cit.) durch Oxydation des *p*-Nitrosogujacols erhaltenen Verbindung identisch sein: ihm kommt in Folge dessen die Constitution $C_6H_3(OH)(OCH_3)NO_2 = 1.2.4$ zu. Dasselbe Derivat ist schon von Meldola⁴⁾ beschrieben, der den Schmp. 104° angiebt. Acetylirt man diesen Körper, so gewinnt man dieselbe in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 101° krystallisirende Acetylverbindung, welche schon von Meldola durch Nitriren des Acetylguajacols erhalten ist.

Da es uns von Interesse schien, nachzusuchen, ob der Toluol-*p*-sulfonsäureguajacolester beim Nitriren wirklich ein anders constituirtes Reactionsproduct ergiebt als das Acetylguajacol, so haben wir die Versuche von Barbier wiederholt. Als wir in der Kälte operirten, haben wir kein Nitroacetylderivat erhalten, aber wohl einen gelben Körper vom Schmp. 122°, der dem Dinitroguajacol entspricht, welches

1) Bull. Soc. Chim. 21, 562 [1899]. 2) Diese Berichte 30, 2445 [1897]

3) Diese Berichte 34, 2996 [1901].

4) Proc. chem. Soc. 1896, 125. Centralbl. 1896 [II], 350.

schon von verschiedenen Autoren¹⁾ dargestellt und beschrieben ist und dessen Acetylderivat bei 115° schmilzt.

Arbeitet man unter den angegebenen Mischungs-Verhältnissen von Eisessig und Salpetersäure nicht in der Kälte, sondern bei Wasserbadtemperatur, so bildet sich das Mononitroacetylguajacol von Meldola, dessen Schmp. bei 101° liegt und welches beim Erwärmen auf dem Wasserbade in langen, weissen Nadeln sublimirt. Durch Verseifen geht daraus das Nitroguajacol vom Schmp. 105° hervor, identisch mit der aus Toluol-*p*-sulfonsäureguajacolester dargestellten Verbindung. Wir haben noch die Nitrirung mit anderen Verhältnissen von Eisessig und Salpetersäure und mit Salpetersäure von etwas verschiedenem spec. Gewicht wiederholt.

Beispielsweise führten wir die Nitrirung aus 1. durch Hinzugeben von 2 Theilen Salpetersäure $d=1.518$ zu einer nichtgekühlten Mischung von einem Theil Acetylguajacol in 4 Theilen Eisessig; die Reaction ist dann sehr heftig; 2. unter denselben Mengenverhältnissen, aber unter Kühlung mit Eiswasser; die Reaction geht dann weniger heftig vor sich, aber es entwickeln sich auch grosse Mengen von rothen Dämpfen, wobei die Temperatur auf 70° steigt, wie bei dem Versuch Nr. 1. 3. mit Salpetersäure $d=1.5$ gleichfalls unter Kühlung mit Eiswasser; die Reaction findet auf gleiche Weise statt.

In jedem dieser Fälle entsteht das Mononitroacetylderivat vom Schmp. 101°.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die sonderbare Thatsache, dass beim Nitriren des Acetylguajacols unter den angegebenen Bedingungen in der Kälte eine Desacetylrung unter Bildung eines Dinitroderivates vor sich geht, wie schon Meldola, Woolcott und Wray²⁾ bemerkt haben, während bei dieser Reaction in der Wärme die Acetylgruppe widersteht und sich ein Mononitroacetylderivat bildet.

Das Nitroacetylguajacol vom Schmp. 135 — 136°, welches von Barbier beschrieben ist, stellt höchst wahrscheinlich ein Isomeres dar, wie es der Autor angenommen hat, und bildet sich unter besonderen Bedingungen, die der Letztere und wir selbst nicht wieder bestimmen konnten.

Dank der Liebenswürdigkeit Barbier's hatten wir eine Probe dieser Verbindung zur Verfügung, wodurch wir die Richtigkeit ihres Schmelzpunktes feststellen konnten.

¹⁾ Herzig, Monatsh. f. Chem. 3, 825. Rupe, loc. cit. Komppa, Centralbl. 1898 (II), 1169.

²⁾ Proc. chem. Soc. 1896, 1321.