

## Über einige Nitroproducte aus der Reihe des Brenzcatechins.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt**.

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1882.)

### Nitrobrenzcatechin.

Vor einigen Jahren hat Benedikt<sup>1</sup> beobachtet, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Brenzcatechinlösung ein flüchtiges Nitrobrenzcatechin entsteht. Wir haben diesen Gegenstand weiter verfolgt und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Brenzcatechin wurde in Partien von je 10 Grm. in 500 CC. Äther gelöst und mit 4 CC. rother rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 24 Stunden wurde die braune Flüssigkeit wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt und der Äther, nach dem Abheben mit dem Scheidetrichter, vorsichtig abdestillirt. Der Rückstand wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Wasserdampf destillirt.

Das gelbe Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, und die nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das flüchtige Mononitrobrenzcatechin bildet lange, weiche, reingelbe Nadeln, welche bei 86° schmelzen und in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Lösungen färben sich mit Ätzkali intensiv purpurroth, beim Stehen an der Luft geht die Farbe in Braun über. Ätzbaryt erzeugt einen rothen Niederschlag, welcher mit einem Überschusse des Fällungsmittels blauviolett wird.

<sup>1</sup> Wien. Akad. Ber. II, Dec.-Heft 1877.

Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf das Nitrobrenzcatechin ein, es entstehen Kohlensäure und Oxalsäure, aber kein höher nitrirtes Brenzcatechin.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot (OH)_2$
N.....9.03	9.40.

Ein nichtflüchtiges Mononitrobrenzcatechin findet sich in beträchtlicher Menge in der Flüssigkeit, aus welcher das flüchtige abdestillirt wurde. Es wird am zweckmässigsten durch Ausschütteln mit Äther, Umkrystallisiren aus Xylol, welches die harzigen Verunreinigungen nicht aufnimmt, und endlich aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Es erwies sich als identisch mit dem von Benedikt l. c. ausführlich beschriebenen Nitrobrenzcatechin. Wir erhielten es diesmal in langen, gelblichen, nicht biegsamen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde um 11° höher, nämlich bei 168° gefunden, was seinen Grund wohl in der grösseren Reinheit der Substanz hat.

Nach dem, was über die Schmelzpunkte und über die Flüchtigkeit der Mononitroderivate von Phenolen bekannt ist, erscheint es uns sehr wahrscheinlich, dass der Nitrogruppe im flüchtigen Nitrobrenzcatechin die Stellung  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{NO_2}$ , im nichtflüchtigen die Stellung  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{4}{NO_2}$  zukomme.

Carboxytartronsäure<sup>1</sup> haben wir als Nebenproduct der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die ätherische Brenzcatechinelösung nicht auffinden können. Vielleicht entsteht dieselbe bei fortgesetzter Einwirkung der Dämpfe der salpetrigen Säure auf eines der beiden Nitrobrenzcatechine.

### Nitroeugenol.

Das Eugenol, welches zu den folgenden Versuchen diente, wurde nach der Methode von Wassermann<sup>2</sup> aus Nelkenöl bereitet.

<sup>1</sup> Gruber. Wien. Akad. Ber. 79. II. Jänner-Heft 1879. — v. Barth. Monatshefte f. Chem. I. 1869.

<sup>2</sup> Liebigs Ann. 179.369.

Je 10 Grm. Eugenol wurden in circa 500 CC. Äther gelöst und mit 4 CC. rauchender Salpetersäure versetzt. Aus der rothbraunen Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden die Hauptmasse der nicht in Reaction getretenen Salpetersäure durch tropfenweisen Zusatz von alkoholischer Kalilauge ausgefällt. Dann wurde die Flüssigkeit vom salpetersaurem Kali abgegossen und neuerdings so lange mit alkoholischer Kalilauge versetzt, als noch ein rother Niederschlag von Nitro Eugenolkalium entstand.

Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und das freie Nitro Eugenol mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Product lässt sich nach dem Abfiltriren und Trocknen durch Extraction mit siedendem Petroleumäther sofort vollständig rein erhalten. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Nitro Eugenols erst in Form gelber Öltropfen ab, dieselben gehen aber nach einigem Stehen in grosse orangerothe Krystalle über.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Dass sich, wie sonst bei der Nitrirung von Phenolen, nicht gleichzeitig ein isomeres Nitro Eugenol bildet, erklärt sich aus der Stellung der Seitenketten im Eugenol. Das Eugenol  $C_6H_3 \cdot C_3H_5^1 \cdot OCH_3^3 \cdot OH^4$  lässt nämlich nach der Regel, dass die Nitrogruppe in die Ortho- oder Parastellung zur Hydroxylgruppe eintritt, nur Ein Mononitroproduct zu, welchem die Formel  $C_6H_2 \cdot C_3H_5^1 \cdot OCH_3^3 \cdot OH^4 \cdot NO_2^5$  zugeschrieben werden muss.

Das Nitro Eugenol ist somit ein Orthonitrophenol. Damit ist auch in Übereinstimmung, dass es mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Das Mononitro Eugenol besteht aus grossen, glänzenden Krystallen, welche dem Kaliumbichromat täuschend ähnlich sehen. Es schmilzt bei 43—44° und ist unzersetzt destillirbar.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

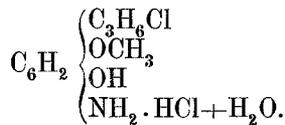
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$
C .....	57·50	57·41
H .....	5·49	5·26
N .....	7·01	6·70
O .....	—	30·62.

Wir verdanken Herrn Professor Ditscheiner die folgenden Angaben über die Krystallform:



entfärbt. Man verdünnt mit Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab und dampft ein. Beim Erkalten scheidet sich bei genügender Concentration eine reichliche Krystallisation aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser aus weissen Nadeln oder Blättchen besteht.

Diese Verbindung ist salzsaures Amidochlorhydrogenol von der Formel:



Die Substanz gibt bei mehrtägigem Trocknen unter der Pumpe ihr Krystallwasser ab.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O . . . . .	6·90	6·67.

Bei der Analyse der getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden	Berechnet für <u>C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u>
C . . . . .	48·09	47·62
H . . . . .	6·25	5·95
N . . . . .	—	5·56
Cl . . . . .	28·32	28·17
O . . . . .	—	12·70
	28·73	

Die eine Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Ätzkalk, die zweite in der Weise ausgeführt, dass die wässrige Lösung der Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd gekocht wurde.

Setzt man zu der wässrigen verdünnten Lösung des Chlorhydrates Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu, so erhält man einen rein weissen flockigen Niederschlag. Bei Zusatz einer grösseren Menge Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit schmutzig-violett.

Der Niederschlag ist in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich, aus Alkohol lässt er sich in Form aneinandergeheilter, perlmutterglänzender Blättchen erhalten.

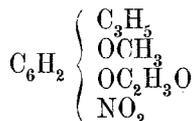
Das Amidochlorhydroeugenol  $C_6H_2 \cdot C_3H_6Cl \cdot OCH_3 \cdot OH \cdot NH_2$  schmilzt bei  $97^\circ$ , es ist destillirbar. Die wässrige Lösung nimmt mit Ammoniak eine vorübergehende Gelbfärbung an. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure trübt sich nicht bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, beim Erwärmen fällt aber Chlorsilber aus.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}NO_2Cl$
C .....	55·70	55·69
H .....	6·80	6·49.

### Nitroacetyleneugenol.

Nitroeugenol lässt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (2 Theile) und entwässertem essigsäurem Natron ( $\frac{1}{2}$  Theil) sehr leicht in Nitroacetyleneugenol



überführen. Die ölige Ausscheidung, welche beim Eingiessen in Wasser entsteht, erstarrt nach einiger Zeit zu zollgrossen Krystallen, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

Glänzende, klare Tafeln, welche bei  $61^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C .....	57·77	57·37
H .....	5·24	5·18
N .....	—	5·58
O .....	—	31·87

Krystallgestalt nach Herrn Professor Ditscheiner:

Zweifach schiefeprismatisch (trilin).

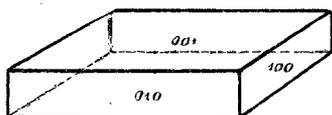
Beob. Flächen: 100. 010. 001.

$$001.010 = 103^\circ 52'$$

$$001.100 = 83 \quad 6$$

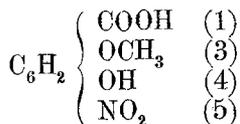
$$010.100 = 89 \quad 21.$$

Fig. 3.



### Nitrovanillinsäure.

Wenn man Acetylnitro Eugenol nach der von Tiemann<sup>1</sup> für Acetylkreosol und Acetyleneugenol angegebenen Methode mit Permanganat bei circa 70° oxydirt, dann vom ausgeschiedenem Manganhyperoxyd abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Natronlauge eindampft, so erhält man eine Nitrovanillinsäure von der Formel:



Man gewinnt sie aus der angesäuerten Lösung durch Ausschütteln mit Äther und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol.

Sie bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei circa 202°, ohne sich zu zersetzen. Bei weiterem Erhitzen gibt sie ein krystallinisches Sublimat, welches den Geruch der Vanille besitzt. In siedendem Wasser löst sie sich mit gelber Farbe auf und krystallisirt beim Erkalten sofort wieder aus. Die Lösung in Ammoniak ist intensiv orangegeb.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_6$
C .....	45·57	45·07
H .....	3·62	3·29
N .....	6·71	6·57
O .....	—	45·07

Von Tiemann<sup>2</sup> ist bereits eine Nitrovanillinsäure durch Nitriren der Acetvanillinsäure und Erwärmen des Productes mit verdünnter Natronlauge dargestellt worden. Diese Verbindung ist isomer und nicht identisch mit der von uns erhaltenen Säure, wie zur Evidenz aus der Beschreibung hervorgeht, welche Tiemann gegeben hat:

<sup>1</sup> Berl. Ber. IX. 418.

<sup>2</sup> Berl. Ber. IX. 948.

„Sie bildet im völlig reinen Zustande weisse glänzende, specifisch schwere Nadeln und fängt bei 210° an, sich zu zersetzen, ohne jedoch bei dieser Temperatur schon zu schmelzen. Die Säure ist schwer löslich selbst in heissem Wasser, aber einmal gelöst, scheidet sie sich erst nach längerer Zeit und zunächst stets als Öl aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. In wässrigem Ammon löst sie sich mit gelber Farbe auf.“

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir bei der Nitrirung von Pyrogallol in ätherischer Lösung nur das von Barth<sup>1</sup> beschriebene Mononitropyrogallol erhielten.

---

<sup>1</sup> Monatshefte I. 1882.