

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakol.

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1882.)

Der Umstand, dass ich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakonsäure einen Körper von der Zusammensetzung eines Dinitroguajakols erhielt, sowie die Aussicht, mit Hilfe dieser Reaction auch bei den anderen Bestandtheilen des Guajakharzes den Guajakolrest nachweisen zu können, legten es mir nahe, das Guajakol selbst der Einwirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen. Ausserdem konnte man hoffen, bei dieser Gelegenheit möglicherweise, wenn man die Vorschriften von Gruber¹ und Barth² genau einhält, zu einer Methylcarboxytartronsäure zu gelangen. Die Bildung dieser Säure wäre aber vielleicht deshalb interessant, weil dieselbe höchst wahrscheinlich sich viel stabiler und weniger zersetzlich erweisen würde, als die Carboxytartronsäure selbst.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich das Studium dieser Reaction unternommen und wurde dabei genau so verfahren, wie es seinerzeit Gruber³ und Barth⁴ beschrieben haben. Je 10 Grm. Guajakols wurden in 100—130 CC. Äther gelöst, mit Eis gekühlt und durch diese Lösung ein ziemlich starker Strom salpetriger Säure durchgeleitet. Die Lösung wird dabei zusehends brauner und nach einundeinhalb- bis zwei-

¹ Wien. Akad. Ber. 79. II. Jännerheft 1879. Berl. Ber. 1879. S. 514.

² Monatshefte für Chemie, I. 869.

³ L. c.

⁴ L. c.

stündiger Dauer des Einleitens beginnt am Boden und an den Wänden des Kolbens eine reichliche Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, die dann so rasch zunimmt, dass sehr oft das Einleitungsrohr verstopft wird. In einem solchen Falle ist es am besten, die ätherische Lösung in einen anderen bereit stehenden gut gekühlten Kolben umzuleeren und das Einleiten so lange fortzusetzen, bis das vorgeschlagene Barytwasser deutlich die Entwicklung von Kohlensäure anzeigt, ein Stadium, welches in der Regel nach ungefähr drei Stunden erreicht wird. Nach dieser Zeit wird der Äther mit gut gekühltem Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Lösung mit eiskalter Sodalösung neutralisirt. Ist der Neutralitätspunkt erreicht, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines gelblichen krystallinischen Pulvers, welches, wie ich schon hier vorgreifend bemerken will, das Natriumsalz der Carboxytartronsäure darstellt.

Ich werde auf dasselbe noch zurückkommen und will nun auf die Beschreibung des Körpers übergehen, welcher beim Ausschütteln des Äthers sich theilweise krystallinisch ausscheidet, theilweise im Äther zurückbleibt. Dieser wird zweckmässig neuerdings mit Wasser ausgeschüttelt und zwar so lange, bis sich der gesammte Äther im Wasser aufgelöst und sich daher die ganze Menge des krystallinischen Nitroproductes ausgeschieden hat.

Dasselbe wird dann am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in welchem es sich in der Wärme ziemlich leicht löst, während in der Kälte sich prachtvolle goldglänzende platte Nadeln ausscheiden, welche ganz das Aussehen der Krystalle der Pikrinsäure zeigen. Auch der Schmelzpunkt war übereinstimmend mit dem der Pikrinsäure, da derselbe an Präparaten von verschiedener Darstellung und Krystallisation zu $122-123^{\circ}$ (uncorr.) bestimmt wurde, während der der Pikrinsäure bei 122.5° angegeben wird. Nur in einer Beziehung liess sich ein Unterschied wahrnehmen, indem nämlich dieses Product nicht den bekannten bitteren Geschmack der Pikrinsäure besitzt.

Bei der Analyse hat sich aber gezeigt, dass die Verbindung eine von der der Pikrinsäure ganz verschiedene Zusammensetzung besitzt und zwar sind die Differenzen glücklicherweise so bedeutend, dass gar kein Zweifel obwalten kann. Ich lasse nun

das Ergebniss der Analysen folgen und will nur bemerken, dass dieselben mit Präparaten von verschiedener Darstellung und Krystallisation ausgeführt wurden.

- I. 0·2163 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·3144 Grm. Kohlensäure und 0·0587 Grm. Wasser.
- II. 0·2636 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·3817 Grm. Kohlensäure und 0·0719 Grm. Wasser.
- III. 0·3659 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 42 CC. Stickstoff bei 22° und 753·8 Mm.
- IV. 0·3351 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 39·0 CC. Stickstoff bei 13·7° und 742·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C.....	39·64	39·48	—	—
H.....	3·01	3·03	—	—
N.....	—	—	12·89	13·35

Wie folgende Tabelle zeigt, stimmen die gefundenen Daten mit den theoretisch für ein Dinitroguajakol berechneten ziemlich gut überein, während sie sich von denen der Pikrinsäure um ein Erhebliches entfernen.

Gefunden im Mittel	Berechnet für	
	$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \\ (NO_2)_2 \end{array} \right.$	$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (NO_2)_3 \end{array} \right.$
C.....	39·56	31·43
H.....	3·02	1·31
N.....	13·12	18·34

Um die Analogie mit der Pikrinsäure weiter verfolgen und namentlich die von Heintzel¹ und Weidel und Gruber² beschriebenen Reactionen des salzsauren Triamidophenols bei dem Diamidogujakol studiren zu können, habe ich das Dinitroguajakol mit Zinn und Salzsäure reducirt. Unter Einhaltung der-

¹ Zeitschrift für Chemie. 1867. S. 342.

² Berl. Ber. X. S. 1137.

selben Mengenverhältnisse verläuft die Reaction ziemlich ähnlich wie bei der Pikrinsäure. Die Masse erhitzt sich von selbst ziemlich stark, stösst Salzsäuredämpfe aus, und die ganze Menge des Nitroproductes ist innerhalb einiger Minuten vollständig gelöst. Giesst man den heissen Kolbeninhalt in eine Schale, so erstarrt derselbe in der Regel nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, der aus feinen büschelförmig vereinigten silberglänzenden Nadeln besteht, welche die Zinnchlorür-Doppelverbindung des salzsauren Diamidogajakols darstellen. Dieselben werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Die Lösung der Zinn-Doppelverbindung in Wasser färbt sich mit Luft geschüttelt schön roth, während sich die Doppelverbindung des salzsauren Triamidophenols bei dieser Behandlung intensiv blau färbt, wobei die Bildung des Amido-diimidophenols vor sich geht. Es handelt sich also hier sehr wahrscheinlich um die Bildung des Diimidogajakols, eines Körpers, der übrigens durch Schwefelwasserstoff sehr leicht in das ursprüngliche Diamidogajakol umgewandelt zu werden scheint, da beim Einleiten von Schwefelwasserstoff die Lösung wieder rasch entfärbt wird.

Zum Behufe der Darstellung der salzsauren Verbindung habe ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Flüssigkeit durch Filtration vom Schwefelzinn getrennt und den Schwefelwasserstoff durch vorsichtiges Erwärmen am Wasserbade verjagt. Die salzsaure Verbindung konnte aus dieser Lösung mit concentrirter Salzsäure nicht gefällt werden, beim Eindampfen nimmt die Flüssigkeit sehr schnell die rothe Farbe an und bei weiterer Concentration geht die Zersetzung leicht weiter, indem sich amorphe braune Häute abscheiden. Selbst beim Abdestilliren im Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffstrom tritt eine merkliche Bräunung ein. Da nun andererseits an eine Reindarstellung der freien Base nicht zu denken war, indem sich die salzsaure Verbindung beim Zusatz von Kalilauge sofort sehr stark bräunt, so musste ich mich zur Analyse der Zinndoppelverbindung entschliessen.

Dieselbe wurde zu diesem Behufe aus Wasser oder verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und dann die lufttrockene Substanz bei 100° getrocknet. Dabei verlor sie gar nichts an

Gewicht. Auch hier habe ich zur Analyse Präparate verschiedener Darstellung und Krystallisation gewählt.

- I. 0.5175 Grm. Substanz gaben 0.3737 Grm. Kohlensäure und 0.1524 Grm. Wasser.
- II. 0.5870 Grm. Substanz gaben 33.0 CC. Stickstoff bei 21° C. und 747.0 Mm.
- III. 0.5887 Grm. Substanz gaben 33.0 CC. Stickstoff bei 21° C. und 748.2 Mm.
- IV. 0.6229 Grm. Substanz gaben 0.8100 Grm. Chlorsilber.
- V. 0.5369 " " " 0.7050 " "
- VI. 0.6254 " " " 0.2153 " Zinnsäure.
- VII. 0.5447 " " " 0.1874 " "

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C . .	19.69	—	—	—	—	—	—
H . .	3.27	—	—	—	—	—	—
N . .	—	6.39	6.27	—	—	—	—
Cl . .	—	—	—	32.18	32.48	—	—
Sn . .	—	—	—	—	—	27.08	27.06

Diese Daten stimmen am besten auf die Formel der Zinn-doppelverbindung des salzsauren Diamidogujakols, welches noch ein Molekül Krystallwasser bei 100° zurückhält, wie folgende Zusammenstellung zeigen wird.

Gefunden im Mittel	$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ (NH_2)_{\frac{1}{2}} \end{array} \right\} \cdot 2HCl \cdot SnCl_2 + H_2O$	$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ (NH_2)_2 \end{array} \right\} \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$
C 19.69	19.35	20.19
H 3.27	3.22	2.88
N 6.33	6.45	6.73
Cl 32.33	32.71	34.13
Sn 27.07	27.18	28.36

Eine directe Wasserbestimmung war aus dem Grunde unmöglich, weil die Substanz bald über 100° schmilzt und sich unter starker Bräunung zersetzt.

Für die Darstellung des bereits oben erwähnten rothen Umwandlungsproductes des salzsauren Diamidogajakols, welches wahrscheinlich ein Diimidoproduet ist, wäre es nothwendig, die reine salzsaure Verbindung in Händen zu haben. Allein abgesehen von der schwierigen Beschaffung des reinen salzsauren Diamidogajakols sind noch andere Umstände, die die Reindarstellung dieses Diimidoproductes sehr erschweren. Versetzt man nämlich die im Kohlensäurestrom concentrirte Lösung des salzsauren Diamidogajakols, analog wie es beim Triamidophenol geschieht, mit Eisenchlorid, so färbt sich die ganze Lösung prachtvoll violettroth und es scheiden sich auch alsbald schön braunrothe metallisch glänzende Blättchen aus, welche sich mit schön rother Farbe in Wasser auflösen. Die wenigen ausgeschiedenen Krystalle sind aber so leicht löslich in Wasser und selbst in Alkohol, dass ich sie nicht durch Waschen aschenfrei erhalten konnte. Anderseits darf man die mit Eisenchlorid versetzte Lösung nicht allzu lange stehen lassen, da die Reaction sehr leicht unter Entfärbung und Ausscheidung brauner Flocken weiter geht.

Mit Rücksicht auf dieses analoge Verhalten war es nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob auch hier die von Weidel und Gruber¹ beim Triamidophenol beobachtete Einwirkung von Brom und Wasser, wobei die Bildung des Bromdichromazins und, als Endproduct, die des Hexabromaceton constatirt werden konnte, in einem ähnlichen Sinne verlaufe. Versetzt man eine verdünnte Lösung von salzsaurem Diamidogajakol mit einigen Tropfen Brom, so nimmt sie sofort eine intensiv rothe Färbung an, welche beim weiteren Zusatz in schmutzibraun übergeht und übersättigt man die Flüssigkeit mit Brom, so wird sie rein hellgelb und es scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird auf ein Filter geworfen, mit Wasser gut gewaschen und, wenn er lufttrocken geworden, aus Chloroform umkrystallisirt. Der Körper schießt aus Chloroform in den für das Hexabromaceton charakteristischen Formen an und zeigt einen Schmelzpunkt von 108—109° (uncorr.). Die Identität dieses Körpers mit Hexabromaceton wurde übrigens

¹ Berl. Ber. X, S. 1137.

auch durch die Analyse bewiesen, welches folgendes Resultat lieferte.

0.4638 Grm. Substanz gaben 0.9810 Grm. Bromsilber.

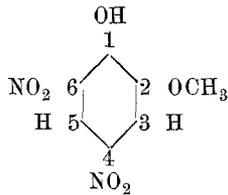
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_3Br_6O
Br.	89.99	90.22

Ich habe versucht die dem Bromdichromazin entsprechende Verbindung darzustellen und habe mich dabei mutatis mutandis an das von Weidel und Gruber angegebene Verfahren gehalten. In der That erhielt ich auch einen in Chloroform unlöslichen Körper, der in seinen Eigenschaften sehr lebhaft an das, von den erwähnten Autoren beschriebene Bromdichromazin erinnerte. Trotz eifrigen Bemühens und wiederholter Reinigung konnte ich bei der Analyse nicht genau die für das Bromdichromazin theoretisch geforderten Zahlen erhalten. So erhielt ich den Bromgehalt in den verschiedenen Stadien der Reinigung zwischen 68.68%, 68.90% und 69.02%, den Stickstoff zwischen 3.79% und 3.67%, während die theoretisch verlangten Zahlen folgende sind: 69.95% Brom und 3.34% N. Zu einer weiteren Reinigung hatte ich nicht Material genug und so muss ich es daher dahin gestellt sein lassen, ob hier nur ein noch etwas unreines Bromdichromazin oder ein anderer dem Bromdichromazin in seiner Zusammensetzung sehr nahestehender Körper vorlag.

Durch den analogen Verlauf der Reaction von Brom und Wasser auf das Diamidogajakol und Triamidophenol ist es sehr wahrscheinlich, dass nur die beiden Nitrogruppen und die Hydroxylgruppe in die Reaction eintreten. Man könnte nun versucht sein, sich die Analogie dadurch zu erklären, dass man in beiden Fällen die Stellung der beiden Nitrogruppen zu einander und zum Hydroxyl als die gleiche annimmt. Daraus würde sich für das Dinitroguajakol als die einzig mögliche Stellungsformel die folgende ergeben:

Herzig.



Einen Beweis wird man wohl erst dann erbringen können, wenn durch exacte Versuche nachgewiesen sein wird, dass diese Reaction nur bei solchen Körpern statthat, die in der That die gleiche Stellung der Nitrogruppen unter sich und zum Hydroxyl besitzen. Bis dahin lässt sich aus dem analogen Verhalten Brom und Wasser gegenüber kein sicherer Schluss in Bezug auf die Stellung der substituierenden Gruppen im Dinitroguajakol ziehen.

Die Stellungenfrage ist hier schon deshalb von Interesse, weil die Pikrinsäure und das Dinitroguajakol in ihren empirischen Formeln sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass statt einer Nitrogruppe in der ersteren Verbindung eine Methoxylgruppe in der letzteren vorhanden ist und beide Substanzen fast denselben Schmelzpunkt besitzen.

Das sich bei der Neutralisation des wässerigen Ätherauszugs mit eiskalter Sodalösung ausscheidende gelbliche krystallinische Pulver wurde auf ein Filter geworfen, gut gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Das im Vacuum getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3626 Grm. Substanz gaben 0.1924 Grm. schwefelsaures Natrium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$
Na	17.19	17.55

Um sicher entscheiden zu können, ob hier nicht vielleicht doch die Bildung einer methyilirten Carboxytartronsäure vorlag, habe ich die Elementaranalyse des Natriumsalzes unternommen und zwar mit einer nach der Angabe von Barth¹ gereinigten Substanz. Ich erhielt es auf diesem Wege vollkommen weiss und

¹ Monatshefte für Chemie I 869.

die Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung ergab folgende Daten:

0.4110 Grm. Substanz gaben 0.2758 Grm. Kohlensäure und 0.1236 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_3Na_2O_7 + 3H_2O$
C	18.30	18.32
H	3.34	3.05

Das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Guajakol ist also die gewöhnliche Carboxytartronsäure, welche auch aus Protocatechusäure und Brenzcatechin entsteht. Die Ausbeute ist sehr gering und mit der aus Brenzcatechin nicht zu vergleichen, aber trotzdem konnte ich die Bildung derselben fast immer nachweisen.

Es war interessant zu untersuchen, ob die Carboxytartronsäure direct aus dem Guajakol oder erst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Nitroproduct entstehe, eine Bildungsweise, welche neuerdings von Weselsky und Benedikt¹ in Bezug auf das Brenzcatechin vermuthet wurde. Es wurden 8 Grm. Nitroproduct in 130 CC. Äther gelöst, die Lösung gut gekühlt und dann durch drei Stunden salpetrige Säure durchgeleitet. Das vorgeschlagene Barytwasser zeigte keine Entwicklung von Kohlensäure an und nach beendigter Reaction konnte trotz aller Vorsicht keine Carboxytartronsäure nachgewiesen werden. Vielmehr schied sich beim Schütteln mit kaltem Wasser das Nitroproduct unverändert wieder aus. Der Versuch wurde wiederholt und ergab dasselbe negative Resultat.

Hieraus erklärt sich die geringe Ausbeute an Carboxytartronsäure beim Guajakol im Vergleich mit Brenzcatechin. Während hier sehr viel Guajakol als Nitroproduct sich der Reaction entzieht, bilden sich beim Brenzcatechin nur sehr wenig Nitroproducte und geht die Einwirkung bei der Hauptmenge im Sinne der Bildung von Carboxytartronsäure vor sich.

¹ Monatshefte für Chemie III, S. 386.

Darin wird auch der Grund zu suchen sein, warum Weselsky und Benedikt¹ beim Nitriren des Brenzcatechins nach ihrer Methode (mittelst salpétrigersäurehaltiger Salpetersäure) keine Carboxytartronsäure erhielten, da sie die Hauptmenge in Nitroproducte umwandeln. Etwa gebildete geringe Mengen dieser Säure aber werden sich, da sie die mit rother Salpetersäure versetzte ätherische Lösung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, wahrscheinlich innerhalb dieser Zeit wieder zersetzen.

Das Studium der Einwirkung der salpétrigen Säure auf Veratrol ist, da schon sehr viele Nitroderivate desselben bekannt sind, nur in der Richtung der Bildung der Carboxytartronsäure oder, was wahrscheinlicher ist, eines ihr sehr nahe stehenden Körpers interessant und werde ich darauf bei Gelegenheit zurückkommen.

¹ L. c.
