

Über 3,4,5-Trinitroveratrol

von

Alfons Klemenc.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1911.)

Von den beiden möglichen Trinitroveratrolen ist nur das 3,4,5-Trinitroveratrol bekannt, welches von Tieman und Matsumoto¹ aus 4-Nitroveratrol, von Matsumoto² aus Veratrumsäure und von Blanksma³ aus 3,5-Dinitroveratrol erhalten wurde. Blanksma⁴ hat ferner aus den Bildungsweisen und Umsetzungen die Stellung der Substituenten erschlossen.⁵ Nach Tieman und Matsumoto bildet es weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 144 bis 145°, nach Blanksma gelbe vom Schmelzpunkt 147°.

Im folgenden sind zwei neue Bildungsweisen beschrieben, von denen die eine zugleich ein Konstitutionsbeweis ist. Bezüglich der Eigenschaften (weiße Farbe, Schmelzpunkt 144 bis 145°) habe ich dieselben Beobachtungen gemacht wie Tieman und Matsumoto.

Bildung aus Hemipinsäure. Bei der Nitrierung der Hemipinsäure mit rauchender Salpetersäure ohne Lösungs-

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 9, 940 (1876).

² Ebenda, 11, 131 (1878).

³ Rec. trav. chim., 23, 114 (1904).

⁴ Ebenda, 24, 313 (1905).

⁵ Ob die dort angegebene Bildung aus 6-Nitroveratrumsäure und aus 4,5-Dinitroveratrol ein direktes Versuchsergebnis oder nur aus dem Verlauf der Nitrierung der Veratrumsäure, beziehungsweise des Veratrols erschlossen ist, ist nicht ersichtlich.

mittel¹ war als Nebenprodukt ein in Ammoniak unlöslicher Stoff erhalten worden, der damals nicht weiter untersucht und als möglicherweise Dinitroveratrole enthaltend angesehen wurde. Dieses Nebenprodukt bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol kleine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 143 bis 145°. Die Analyse stimmte auf ein Trinitroveratrol.

I. 0·1929 g gaben 0·2483 g CO₂, 0·0415 g H₂O.

II. 0·1885 g gaben nach Zeisel 0·2992 g AgJ.

III. 0·2316 g gaben bei 747 mm Hg und 21·5°, 31·6 cm³ N über KOH 1 : 1.

Gef. C 35·10, H 2·41; OCH₃ 20·97; N 15·54%; ber. für C₈H₇O₃N₃ =
= C₈H₆O₆(OCH₃)₂ C 35·16, H 2·58; OCH₃ 22·72; N 15·39%.

Mit dem zum Vergleich aus 4-Nitroveratrol hergestellten Trinitroveratrol von Tieman und Matsmoto gab der Stoff keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Präparat aus 4-Nitroveratrol zeigte den von Tieman und Matsmoto angegebenen Schmelzpunkt 144 bis 145°. Das 4-Nitroveratrol war nach Moureu² gewonnen worden.

Die Bildung des 3, 4, 5-Trinitroveratrols aus Hemipinsäure entspricht dem auch sonst beobachteten Überwiegen der orientierenden Wirkung der Methoxylgruppen.³ Da das Trinitroveratrol ein Nebenprodukt bei der Überführung der Hemipinsäure in 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure ist, verdankt es wahrscheinlich einer weitergehenden Nitrierung der letzteren Säure seine Entstehung. In der Tat läßt sich die 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure in 3, 4, 5-Trinitroveratrol überführen.

Bildung aus 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure und Konstitution. 0·2 g 5, 6-Dinitro-2, 3-Dimethoxybenzoesäure wurden mit 5 g rauchender Salpetersäure ($\delta = 1·52$) übergossen und 1 Stunde am kochenden Wasserbad reagieren gelassen. Beim Eingießen in Wasser und Um-

¹ Wegscheider und Klemenc, Monatshefte für Chemie, 31, 740 (1910).

² Ann. chim. phys. [7], 18, 77 (1899).

³ Vgl. Wegscheider und Klemenc, Monatshefte für Chemie, 31, 712 (1910).

krystallisieren aus wässerigem Alkohol erhält man 0·03 g reines Trinitroveratrol vom Schmelzpunkt 144 bis 145°, welches mit dem Trinitroveratrol aus Hemipinsäure und aus 4-Nitroveratrol keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Diese Bildungsweise ist ein weiterer Beweis für die Konstitution dieses Trinitroveratrols, da bei dieser Reaktion die Bildung von 3, 4, 6-Trinitroveratrol ausgeschlossen ist.
