

Das Verhalten des Trinitroanisols zu tertiären Basen

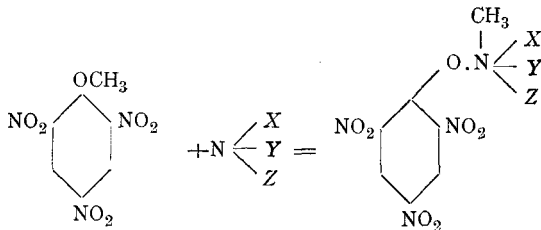
von

Moritz Kohn und Fritz Grauer.

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Von Salkowski¹ rührt die Beobachtung her, daß das Trinitroanisol mit Ammoniak sich zu Trinitranilin umsetzt. Wir haben gefunden, daß das Trinitroanisol an tertiäre Basen sich glatt addiert, indem die Pikrate der am Stickstoff methylierten quaternären Basen gebildet werden:



Aus Trinitroanisol und Trimethylamin wurde das Tetramethylammoniumpikrat, mit Triäthylamin das Methyltriäthylammoniumpikrat, mit Pyridin das Methylpyridiniumpikrat, mit Chinolin das Methylchinoliniumpikrat, mit Cinchonin das Methylcinchoninipikrat erhalten.

¹ Ann., 174, 259.

Tetramethylammoniumpikrat aus Trinitroanisol und Trimethylamin.

Eine 33prozentige Lösung des Trimethylamins in absolutem Alkohol wurde mit der äquimolekularen Menge Trinitroanisol über dem Drahtnetz erhitzt. Das gebildete Pikrat wurde zunächst aus Alkohol, sodann aus Wasser umkrystallisiert. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·1988 g lieferten 0·2903 g CO₂ und 0·0813 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für N(CH ₃) ₄ O · C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃
C	39·82	39·69
H	4·57	4·67

Zersetzungspunkt 318 bis 320° nach vorangegangener Bräunung. Lossen¹ gibt 312 bis 313° an.

Methyltriäthylammoniumpikrat aus Triäthylamin und Trinitroanisol.

1 Mol Triäthylamin wurde mit 1 Mol Trinitroanisol unter Zusatz von Alkohol erwärmt. Das gebildete Pikrat wurde zunächst aus Alkohol, sodann aus Wasser umkrystallisiert.

- I. 0·1979 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3262 g CO₂ und 0·0978 g H₂O.
 II. 0·1907 g Substanz lieferten 0·3172 g CO₂ und 0·0982 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für N(C ₂ H ₅) ₃ CH ₃ · O · C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃
	I	II	
C	44·95	45·36	45·30
H	5·52	5·76	5·86

¹ Annalen, 181, 374.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 266°. Lossen¹ gibt 267 bis 268° an.

Methylpyridiniumpikrat aus Trinitroanisol und Pyridin.

Ein äquimolekulares Gemenge von Pyridin und Trinitroanisol setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur um. Das Gemisch erstarrt nach Ablauf einiger Stunden zu einem kompakten Kuchen, der aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich als dunkelgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Öl abscheidet. Aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung krystallisiert das Pikrat in Form derber Spieße vom Schmelzpunkt 107 bis 110°.

- I. 0·1993 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3277 g CO₂ und 0·0538 g H₂O.
 II. 0·1937 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3207 g CO₂ und 0·0536 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_5H_5NCH_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
C	44·84	45·15	44·68
H	3·01	3·09	3·13

Da der Schmelzpunkt des allerdings nicht analysierten Methylpyridiniumpikrates von Ostermayer² zu 34° angegeben wird, haben wir es nicht für überflüssig gehalten, das Salz auch auf einem anderen Wege darzustellen. Wir haben zu diesem Zweck uns Pyridinjodmethylat bereitet, dasselbe in Wasser gelöst, die Lösung mit Silberoxyd entjodet und mit Pikrinsäure neutralisiert. Das Pikrat wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Wasser gereinigt. Wir erhielten so eine Substanz vom Schmelzpunkt 105°. Ein Gemenge dieses Pikrates und des aus Trinitroanisol und Pyridin gewonnenen Pikrates zeigte den Mischschmelzpunkt 103 bis 105°.

¹ A. a. O.

² Berl. Ber., 18, 592.

Methylchinolinumpikrat aus Trinitroanisol und Chinolin.

Chinolin tritt mit Trinitroanisol bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion. Ein äquimolekulares Gemisch der beiden Stoffe erstarrt nach einiger Zeit zu einem kompakten Kuchen des Pikrates. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung zunächst aus Alkohol, hierauf aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 162 bis 164°.

- I. 0·1926 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3671 g CO₂ und 0·0541 g H₂O.
 II. 0·1945 g lieferten 0·3682 g CO₂ und 0·0568 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_7N(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$
C	51·98	51·63	51·57
H	3·14	3·26	3·25

Ein aus Chinolinjodmethylat durch Fällen mit Natriumpikratlösung und Umkrystallisieren aus Wasser bereitetes Vergleichspräparat zeigte den Schmelzpunkt 166°. Ein Gemisch des Pikrates aus Trinitroanisol und des aus dem Chinolinjodmethylat gewonnenen Pikrates schmolz bei 165°. La Coste¹ sowie Ostermayer² geben den Schmelzpunkt des Methylchinolinumpikrates zu 164°, Decker³ zu 169·5° an.

Methylcinchoninipikrat aus Cinchonin und Trinitroanisol.

Eine alkoholische Lösung der äquimolekularen Mengen von Cinchonin und Trinitroanisol erstarrt beim Erwärmen zu einem Brei des Pikrates. Dasselbe kann aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Beim Erkalten schießt es in wolligen Kryställchen an.

¹ Ber., 15, 193.

² Ber., 18, 594.

³ Ber., 36, 1213.

0·1898 g des vakuumtrockenen Salzes lieferten 0·4070 g CO₂ und 0·0829 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₉H₂₂N₂OCH₃·OC₆H₂(NO₂)₃</u>
C	58·45	58·05
H	4·88	5·07

Auch aus heißem Wasser läßt sich dieses Pikrat umkrystallisieren. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich.

0·1905 g des vakuumtrockenen, aus Wasser umkrystallisierten Salzes lieferten 0·4061 g CO₂ und 0·0875 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₉H₂₂N₂OCH₃OC₆H₂(NO₂)₃</u>
C	58·14	58·05
H	5·13	5·07

Die Substanz zersetzt sich unter Aufschäumen zwischen 239 bis 241°, nachdem schon vorher Bräunung eingetreten ist.

Die hier erwiesene Additionsfähigkeit des Trinitroanisols wird sich voraussichtlich zur Charakterisierung tertiärer Basen in vielen Fällen brauchbar erweisen. Dieses Verfahren gestattet die Darstellung der Pikrate der quaternären, am Stickstoff methylierten Basen auf direktem Wege, während man sonst bekanntlich genötigt ist, zu diesem Zwecke erst Jodmethyl oder Dimethylsulfat zu addieren.