

hinterbleibt ein zähes Öl, das auch beim Verreiben mit Wasser nicht vollständig fest wird. Es wird nach dem Trocknen im Exsiccator aus ganz wenig gewöhnl. Alkohol umkristallisiert. Man erhält so aus 2.5 g β -Methyl-glucosid 0.2 g der neuen Substanz, die zur völligen Reinigung aus Äther mit Petroläther gefällt wird.

0.1337 g Sbst.: 0.1418 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 0.1283 g AgCl. — 0.1406 g Sbst.: 0.1109 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₆SCl₂ (293.10). Ber. C 28.67, H 3.44, S 10.94, Cl₂ 24.20.
Gef. • 28.93, • 3.55, • 10.83, • 24.53.

Das Drehungsvermögen wurde in Eisessiglösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-0.66 \times 2.6557}{1 \times 0.1383 \times 1.070} = -11.84^\circ.$$

Die Substanz schmilzt bei 137° (unkorr.) nach ganz geringem Sintern unter geringer Zersetzung (Braunfärbung). Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung tritt schwache Grünfärbung ein. Durch kurzes Erhitzen mit 2-n. Salzsäure auf 100° wird die Glucosid-Bindung gespalten; es läßt sich dann mit Fehlingscher Lösung reichlich Zucker nachweisen.

181. Hans Einbeck und Ludwig Jablonski:

Zur Kenntnis des 2.4.6-Trinitro-resorcins (Styphninsäure).

[Aus dem Laboratorium des Verbandes der Ledertreibriemen-Fabrikanten Deutschlands E. V.]

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Aus dem bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure (D.1.4) auf Quebracho-Gerbextrakt entstandenen Reaktionsgemisch wurde eine Nitroverbindung isoliert, welche bei der Analyse die Zahlen für ein Trinitro-dioxy-benzol lieferte. Der Schmelzpunkt der Verbindung schwankte zwischen 174° und 179—180°. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhielten wir fast farblose, schneesternartige Gebilde, aus Alkohol hellstrohgelbe, hexagonal erscheinende Prismen, welche beide beim Liegen an der Luft sich intensiv gelbfärbten. Die exakte Identifizierung der so erhaltenen Verbindung als 2.4.6-Trinitro-resorcin, das lediglich in Betracht zu kommen schien, stieß auf Schwierigkeiten. Die Angaben über den Schmelzpunkt der Styphninsäure schwanken zwischen 165° und 177°. Die Durchsicht der Literatur nach einer charakteristischen Reaktion für die oft bei der Nitrierung von Naturprodukten festgestellte Styphninsäure zeigte, daß eine solche nicht vorhanden ist. v. Hemmelmayr, der augenscheinlich auch Schwierigkeiten bei der Identifizierung des

von ihm bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ononin erhaltenen Trinitro-dioxybenzols¹⁾ gehabt hatte, gibt als charakteristische Verbindung das Silbersalz²⁾ an. Borsche³⁾ zog zur Identifizierung die Naphthalin-Additionsverbindung heran, welche zuerst von Gorter⁴⁾ beschrieben ist.

Keine der Methoden lieferte uns überzeugende Resultate. Da es für uns darauf ankam, neben dem eindeutigen Nachweis der erhaltenen Verbindung als Styphninsäure auch noch festzustellen, ob in den Mutterlaugen noch andere Nitroverbindungen enthalten sind, so versuchten wir, aus dem erhaltenen Rohprodukte nach der von A. G. Perkin⁵⁾ für Gerbstofflösungen und Phenole empfohlenen Methode durch Fällung der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kaliumacetat das Kaliumsalz darzustellen.

Es zeigten sich hierbei sehr charakteristische Farbenerscheinungen. Läßt man das Kaliumacetat tropfenweise in die alkoholische Lösung des Trinitro-dioxy-benzols fließen, so fällt zunächst ein orangefarbener, flockiger Niederschlag. Beim Reiben mit dem Glasstab geht dieser in ein hellgelbes, krystallinisches Produkt über. Diese Umwandlung läßt sich aber nur bis zu einem gewissen Punkte fortsetzen. Filtriert man dann ab und versetzt die Mutterlauge weiter mit Kaliumacetat, so bleibt die orangefarbene Verbindung unverändert. Beim Umkristallisieren der beiden Niederschläge zeigte das zuerst erhaltene Produkt die Erscheinung des Dimorphismus in sehr bemerkenswerter Weise. Die Lösung erstarrt zunächst völlig zu einem dichten Krystallbrei, der aus zu kugeligen Aggregaten zusammengesetzten Nadelchen besteht. Diese lagern sich allmählich unter sehr charakteristischen Erscheinungen in derbe Prismen um, welche schließlich nur den Boden des Krystallisationsgefäßes bedecken. Das orangefarbene amorphe Produkt zeigt dagegen beim Umkristallisieren keine derartigen Erscheinungen, sondern wird in zu moosartigen Büscheln vereinigten, rotorangenen Blättchen erhalten. Die Analysen zeigten, daß das erste Produkt ein Monokaliumsalz, das zweite ein Dikaliumsalz ist. Die aus beiden Verbindungen wieder gewonnenen Nitrokörper waren identisch.

Ein Versuch mit aus Resorcin selbst hergestellter Styphninsäure zeigte genau die gleichen Erscheinungen, und damit war der Identitätsnachweis für das aus Quebracho-Extrakt dargestellte Trinitro-dioxy-benzol erbracht. Das aus Resorcin dargestellte Vergleichsprodukt

¹⁾ M. 25, 574 [1904].

²⁾ M. 26, 185 [1905].

³⁾ A. 390, 19 [1912].

⁴⁾ Ar. 235, 320 [1897].

⁵⁾ Soc. 75, 433 [1899].

zeigte auch die bereits von v. Hemmelmayr beobachtete Erscheinung, daß die an der Luft liegenden Krystalle, die zunächst farblos sind, allmählich intensiv gelb werden. Noch auffälliger ist der Farbenumschlag, wenn man einige fast farblose Krystalle mit Wasser übergießt und eine intensiv gelbe Lösung erhält. Diese Erscheinung ist bereits von Hantzsch¹⁾ in seiner Arbeit über Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen auf die Umlagerung der echten Nitrokörper (farblos) in *aci*-Nitrophenole (intensiv gefärbt) zurückgeführt worden. Wir glauben, daß diese Umlagerung ein Gemisch zweier isomerer Formen hervorruft und dadurch die Schwankungen des Schmelzpunktes der Styphninsäure erklärt.

Wir haben mit dem vorhandenen Material auch die Natriumverbindungen der Styphninsäure dargestellt. Es zeigte sich hierbei, daß das zunächst aus der alkoholischen Styphninsäure-Lösung bei dem Zutropfen der alkoholischen Natronlauge als voluminöse dunkelgelbe Flocken ausfallende Dinatriumsalz sich gleichfalls, so lange überschüssige Styphninsäure vorhanden ist, in das Mononatriumsalz umwandelt. Dieses ist aber in Alkohol so leicht löslich, daß man zu seiner Gewinnung die alkoholische Lösung konzentrieren muß. Es wird dann in glänzenden, schwefelgelben, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Die Verbindung ist durch ihre außerordentlich niedrige Explosionstemperatur ausgezeichnet, welche zwischen 120° und 140° liegt. Unsere Versuche, eine Krystallwasser-Bestimmung bei einer Temperatur über 100° auszuführen, endeten trotz größter Vorsicht mehrmals mit Explosions. Das Dinatriumsalz krystallisiert schlecht; die konzentrierte wässrige Lösung erstarrt gallertartig und trocknet zu Krusten ein, die Kollodium ähnlich sind. Aus 5 Tln. Wasser erhält man einen Krystallbrei, der sich unter ähnlichen Erscheinungen wie das Monokaliumsalz umlagert.

Über die an anderen Salzen gemachten Beobachtungen sowie die krystallographische Untersuchung der Styphninsäure selbst und ihrer Salze soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Styphninsäure aus Quebracho-Extrakt.

1 Tl. fein gepulverter und gebeutelter Quebracho-Extrakt wird in kleinen Portionen in 5 Tle. konz. Salpetersäure (D. 1.4) eingetragen, welche in einem geräumigen Bechergläse durch Einstellen in eine Schale Wasser gekühlt sind. Die Reaktion ist ziemlich stürmisch, und der Verlauf ist so zu regeln, daß das Gemisch nicht infolge der Entwicklung nitroser Gase überschäumt. Nachdem aller Quebracho eingesetzt ist, erwärmt man das Gemisch vorsichtig auf dem ange-

¹⁾ B. 39, 1084 [1906].

heizten Wasserbade. Bei allmählich gesteigerter Temperatur setzt eine sehr energische Reaktion ein. Es entweichen große Mengen nitroser Dämpfe und dem Augenschein nach auch Kohlensäure. Allmählich lässt die Heftigkeit der Reaktion nach, das Gemisch hellt sich auf und kann nun auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingeengt werden. Den lebhaft gefärbten, krystallinischen Rückstand löst man in der 20-fachen Menge Wasser, versetzt mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, wobei die Farbe der Lösung sich erheblich verdunkelt, säuert schwach mit Essigsäure an und gibt zu der auf dem Wasserbade gut erhitzten Lösung Chlorcalcium-Lösung in erheblichem Überschusse. Das ausgefallene Calciumoxalat wird abfiltriert und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Nach dem Abkühlen saugt man den Krystallbrei ab. Das so erhaltene Calciumstyphnat wird in 10 Tln. Wasser heiß gelöst und die Lösung mit einem geringen Überschuß von verd. Salzsäure versetzt. Die als fast farbloser Krystallbrei ausfallende rohe Styphninsäure gibt nach dem Umkrystallisieren aus 10 Tln. Alkohol derbe, schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 179—180°. Aus 5 Tln. Eisessig erhielten wir teils derbe Prismen, teils farblose, zentimeterlange Lamellen, die Krystall-Eisessig enthielten.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1162 g Sbst.: 0.1233 g CO₂, 0.0140 g H₂O. — 0.1140 g Sbst. verbrauchten 1.8 ccm 1/2-n. KOH. — 0.0058 g Sbst. verbrauchten nach Knecht-Hibbert 0.02435 g Fe.

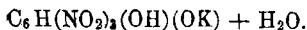


Ber. C 29.38, H 1.23 %, 1/2-n. KOH 1.8 ccm, (NO₂)₃ 0.02414 g Fe.

Gef. » 28.92, » 1.36 », » 1.8 », » 0.02435 » ».

Monokaliumstyphnat: Die Lösung von Styphninsäure in 30 Tln. Alkohol wird tropfenweise mit 20-proz. alkoholischer Kaliumacetat-Lösung versetzt. Der zunächst ausfallende orangefarbene, flockige Niederschlag von Di-kaliumstyphnat geht beim Reiben mit dem Glasstab in das hellgelbe, krystallinische Monokaliumsalz über. Der durch jeden neuen Tropfen der Kaliumacetat-Lösung zunächst hervorgerufene orangefarbene Niederschlag zeigt die charakteristische Farbenerscheinung in sehr schöner Weise. Sobald der orange Niederschlag nicht mehr in das hellgelbe Produkt übergeht, wird abgesaugt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus 10 Tln. Wasser erhält man nach dem Ablauf der weiter vorn geschilderten Umlagerung hellgelbe, glänzende Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Auf dem Platinblech erhitzt, explodiert das Salz heftig.

0.3028 g Sbst. (aus Quebracho stammend): 0.0188 g H₂O. — 0.2372 g Sbst. (lufttrocken): 0.0674 g K₂SO₄. — 0.2839 g Sbst. (bei 130° getrocknet) brauchen 2.0 ccm 1/2-n. KOH.



Ber. H₂O 6.00 %, K 12.96, 2.0 ccm $\frac{1}{2}\text{-n}$. KOH.

Gef. » 6.21 %, » 12.76, 2.0 » »

0.2418 g Sbst. (aus Resorcin stammend): 0.0147 g H₂O. — 0.2264 g
Sbst. (trocken): 0.0692 g K₂SO₄.



C₆H(NO₂)₃(OH)(OK). Ber. K 13.77. Gef. K 13.73.

Dikaliumstyphnat: Zu seiner Darstellung kann man die alkoholischen Mutterlaugen des Monokaliumsalzes benutzen. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man die alkoholische Styphninsäure-Lösung zu der alkoholischen Kaliumacetat-Lösung zutropfen läßt. Aus 10 Tln. Wasser umkristallisiert, bildet die Verbindung zu moosartigen Büscheln vereinigte orangefarbene Nadeln. Das Salz explodiert gleichfalls heftig beim Erhitzen.

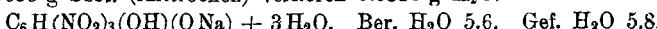
0.2633 g Sbst. verlieren bei 120° 0.0141 g. — 0.1717 g Sbst. (trocken): 0.0927 g K₂SO₄.



C₆H(NO₂)₃(OK)₂. » K 24.35. » K 24.30.

Mononatriumstyphnat: Die in 30 Tln. Alkohol gelöste Styphninsäure wird tropfenweise mit alkoholischer Natronlauge versetzt. Die zunächst ausfallenden dunkelgelben, voluminösen Flocken werden durch Reiben mit dem Glasstabe unter Erwärmung auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Sobald Lösung nicht mehr erfolgt, wird entweder filtriert oder alkoholische Styphninsäure-Lösung hinzugegeben. Die klare Lösung liefert nach der Konzentration auf ungefähr den dritten Teil beim Abkühlen die Verbindung in glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Durch Umkristallisieren aus 4 Tln. heißen Wassers erhält man Krystalle von gleichem Aussehen, die, bei 100° getrocknet, 1 Mol. Wasser verlieren, aber nach den Analysen noch 2 Mol. Wasser zurückhalten. Das Salz explodiert schon bei Temperaturen zwischen 120° und 130° heftig, so daß wir auf die Krallwasser-Bestimmung über 100° verzichteten.

0.5638 g Sbst. (lufttrocken) verlieren 0.0326 g H₂O.

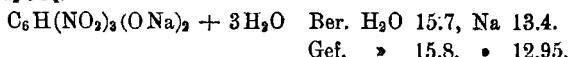


0.3680 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0830 g Na₂SO₄. — 0.1600 g
Sbst.: 0.0372 g Na₂SO₄.



Dinatriumstyphnat: Das alkoholische Filtrat des Mononatriumstyphnats wird mit 3 Tln. Alkohol verdünnt und weiter mit alkoholischer Natronlauge versetzt. Das Salz scheidet sich als voluminöse Flocken ab. Ein Überschuß des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da sich der schwammige Niederschlag schlecht auswaschen läßt. Nach dem Absaugen und Abpressen wird getrocknet und aus 5 Tln. heißem Wasser umkristallisiert. Beim Abkühlen erstarrt die Masse zunächst zu einem hellgelben Krallbrei, der sich weiter umlagert zu blumenkohlähnlich vereinigten Kügelchen. Das Salz explodiert, auf dem Platinblech erhitzt, heftig. Bei 130° getrocknet, verliert es 3 Mol. Krallwasser.

0.2356 g lufttrocknes Salz verlieren 0.0372 g H₂O. — 0.2092 g Sbst.: 0.0836 g Na₂SO₄.

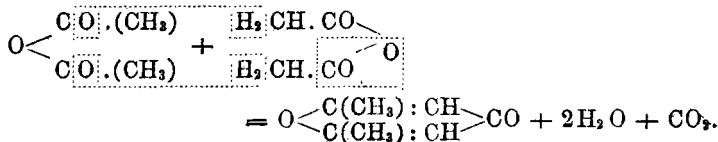


**182. Ernst Philipp und Reinhard Seka:
Über den Reaktionsmechanismus der Skraup-Priglinger-
schen Dimethyl-pyron-Synthese.**

[Aus dem II. Chem. Universitätslaboratorium in Wien.]

(Eingegangen am 25. Februar 1921.)

Skraup und Priglinger¹⁾ erhielten, als sie Casein mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von konz. Schwefelsäure acetylierten, in nicht ganz unbeträchtlicher Menge Dimethyl-pyron. Wie sie bald feststellen konnten, verdankt das Dimethyl-pyron seine Entstehung nicht dem Casein, sondern es bildet sich auch, und zwar in der ziemlich konstanten Menge von etwa 2% der Theorie, wenn man Essigsäure-anhydrid mit konz. Schwefelsäure allein einige Stunden am Rückflußkühler kocht. Versuche der genannten Forscher, das Essigsäure-anhydrid durch Anhydride anderer Fettsäuren, oder die Schwefelsäure durch andere wasserentziehende Mittel, z. B. Phosphortetroxyd, zu ersetzen, verliefen negativ. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Bildung von Dimethyl-pyron stellten Skraup und Priglinger mit allem Vorbehalt folgendes Reaktionsschema auf:



Wir gingen nun daran, diesen immerhin interessanten, weil vereinzelt dastehenden Reaktionsverlauf näher aufzuklären und zu untersuchen, ob sich nicht eine Verbesserung der Ausbeute erzielen ließe. Hierbei ließen wir uns von folgendem Gedankengang leiten: war das Skraup-Priglingersche Reaktionsschema richtig, so müßte ein Zusatz von Aceton die Reaktion wesentlich erleichtern, da ja dann die Kohlensäure-Abspaltung aus 1 Mol. Essigsäure-anhydrid erspart wird. Andererseits müssen bei Verwendung von höheren Ketonen an Stelle von Aceton auch höher methylierte Pyrone, z. B. aus Methyläthyl-keton und Essigsäure-anhydrid Trimethyl-pyron entstehen:

¹⁾ M. 31, 250 [1910].