

Ich beabsichtige diese Versuche auch auf andere ähnliche Verbindungen auszudehnen und habe mit Hrn. Wagner das Verhalten des Quecksilberdiphenyls gegen Aethylsulfochlorid, sowie das des Quecksilberdiäthyls gegen Phenylsulfochlorid zu studiren begonnen.

41. St. v. Kostanecki und St. Niementowski: Synthese der Nitrococussäure.

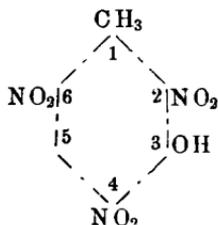
(Eingegangen am 30. Januar; vorgetragen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Unter den wenigen bisher bekannten Abkömmlingen des Cochenillefarbstoffs nimmt für eine künftige Aufklärung seiner Constitution die von Warren de la Rue¹⁾ vor fast 40 Jahren entdeckte Nitrococussäure eine hervorragende Stelle ein. Dieselbe ist bisher lediglich durch Behandlung des Farbstoffs der Cochenille mit Salpetersäure dargestellt worden, obwohl 1872 Liebermann und van Dorp²⁾ zeigten, dass sie als eine Trinitrokresotinsäure aufzufassen ist, und dieser das bei 106° schmelzende Trinitrokresol zu Grunde liege.

Es lag nun längst nahe, die Nitrococussäure synthetisch durch Nitrirung von Kresotinsäuren darzustellen. Da aber von den 10 möglichen isomeren Kresotinsäuren bereits 8 bekannt sind, so ist diese Aufgabe kaum durchführbar, solange keine Anhaltspunkte vorliegen, von welcher der isomeren Kresotinsäuren man auszugehen hat.

Folgende Betrachtungen erlauben aber bezüglich der Constitution der Nitrococussäure einen sehr wahrscheinlichen Schluss zu ziehen.

Nöltig und Salis³⁾ erhielten beim Nitriren der drei isomeren Kresole nur aus dem *m*-Kresol ein Trinitroderivat, während *o*- und *p*-Kresol nur Binitroderivate gaben. Zugleich suchten sie die Stellung der drei Nitrogruppen in ihrem Trinitrokresol zu bestimmen und machten folgende Constitutionsformel desselben sehr wahrscheinlich:

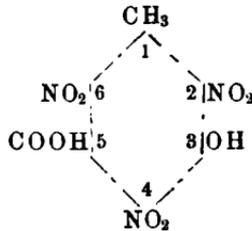


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 64, 1.

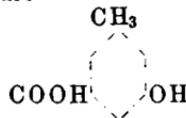
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

³⁾ Diese Berichte XV, 1858.

Unter der weiter unten bewiesenen Voraussetzung, dass das Trinitrokresol aus der Nitrococcussäure mit dem Trinitrokresol von Nöltling und Salis, wie auch Letztere bereits annahmen, identisch sei, bleibt für die Carboxylgruppe der Nitrococcussäure nur die Stelle 5 übrig; die Constitutionsformel der Nitrococcussäure kann also nur folgende sein:



Es war demnach zu erwarten, dass sich ihre Synthese durch Nitriren der vor drei Jahren von Jacobsen¹⁾ dargestellten symmetrischen *m*-Oxy-*m*-Toluylsäure



bewerkstelligen lassen würde.

Zum besseren späteren Vergleich wurde aus dem Bleisalz des Cochenillefarbstoffs Nitrococcussäure und aus dieser durch Erhitzen mit Wasser auf 180° Trinitrokresol dargestellt. Die Angaben von Liebermann und van Dorp und ebenso die Warren de la Rue's mit Ausnahme des einen im folgenden näher erörterten Punktes haben wir bei unserer Untersuchung vollkommen bestätigt gefunden.

Trinitrokresolsilber. Die Beobachtung Warren de la Rue's, dass beim Auflösen von Silberoxyd in einer siedenden Lösung von Nitrococcussäure unter Kohlensäureentwicklung das Silbersalz einer neuen Säure entstehe, erwies sich zwar auch als richtig, indessen ergaben unsere Analysen für das hierbei entstehende Silbersalz von denen Warren de la Rue's abweichende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3)(\text{OAg})$
	Kostanecki und Niementowski	Warren de la Rue	
C	24.07	—	24.00
H	1.52	—	1.14
Ag	31.02	30.94	35.47

Die im Silbergehalt von den unseren ziemlich abweichenden Zahlen Warren de la Rue's lassen sich aber einfach dadurch

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2357.

erklären, dass das nitrococussaure Silberoxyd, wie ein besonderer Versuch zeigte, erst bei längerem Erhitzen mit Wasser vollständig zersetzt wird und Warren de la Rue's Verbindung daher nicht unbedeutliche Mengen nitrococussauren Silberoxyds beigemischt waren, welches 43.11 pCt. Silber enthält.

Die Analysen Warren de la Rue's erlaubten ihm seiner Zeit nicht, eine Formel für das neue Silbersalz abzuleiten; dagegen stimmen die von uns erhaltenen Zahlen gut für Trinitrokresolsilber.

Zum Vergleich haben wir letzteres Silbersalz aus dem durch Erhitzen der Nitrococussäure mit Wasser auf 180° gewonnenen Trinitrokresol dargestellt. Wir fanden es vollständig identisch mit dem beim Kochen der Lösung des nitrococussauren Silbers entstehenden Salze. Die auf beide Arten dargestellten Silbersalze krystallisiren in kleinen gelben, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln, die unter dem Mikroskop als rektanguläre Prismen erschienen. Setzt man zur heissen wässrigen Lösung derselben Salzsäure, so giebt das Filtrat beim Erkalten schöne, lange, sehr charakteristische, weisse Nadeln von Trinitrokresol,

	Gefunden	Berechnet
N	17.17	17.28 pCt.

welche den richtigen Schmelzpunkt 106° zeigen. Nitrococussaures Silber zerfällt also schon beim Kochen mit Wasser in derselben Weise wie die Nitrococussäure selbst bei höherer Temperatur. Durch das Silbersalz lässt sich übrigens das Trinitrokresol vorzüglich reinigen.

Auch die Identität des Trinitrokresols aus der Nitrococussäure mit dem Trinitrometakresol von Nölting und Salis ist es uns gelungen, sicher zu beweisen. Zu diesem Zwecke stellten wir die von Nölting und Salis beschriebene Naphtalindoppelverbindung auch aus unserem Trinitrokresol dar.

Dieselbe krystallisirte aus Aceton oder Alkohol in schönen, langen, hellgelben Nadeln, welche bei 126—127° schmolzen, wie dies Nölting und Salis für die von ihnen dargestellte Verbindung angeben.

Dieser Nachweis war um so nothwendiger, als neuerdings von Nölting und Collin¹⁾ auf Umwegen ein Trinitroorthokresol dargestellt worden ist, das bei 102° schmilzt, dem Trinitrometakresol (Schmp. 106°) also sehr ähnlich ist. Seine Naphtalindoppelverbindung schmilzt aber nach der Angabe von Nölting und Collin schon bei 106°; unterscheidet sich also ganz beträchtlich von der Naphtalinverbindung des Trinitrometakresols.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 268.

Hiernach glaubten wir genügende Anhaltspunkte zu haben, um die Darstellung der Nitrococussäure auf synthetischem Wege zu versuchen.

Nitrococussäure aus *m*-Oxy-*m*-Toluylsäure.

Die symmetrische Oxytoluylsäure haben wir aus *m*-Toluylsäure nach dem von Jacobsen angegebenen Verfahren dargestellt und gereinigt. Wir haben dabei die Angaben von Jacobsen durchweg bestätigt gefunden. Die symmetrische Oxytoluylsäure wurde in heisse Salpetersäure (1.38) allmählich eingetragen, dann auf dem Wasserbade eingeeengt und zur Krystallisation gestellt. Beim Erkalten schied sich eine Säure in schönen Krystallen aus, deren charakteristische Form sie sofort als Nitrococussäure erkennen liess. Zur Analyse brauchte sie nur einmal aus Wasser umkrystallisirt zu werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_8(NO_2)_3(CH_3)(OH)(COOH)$
C	33.64	33.45 pCt.
H	1.96	1.74 »
N	14.72	14.63 »

Die Identität unserer Säure mit der Nitrococussäure ergibt sich aus folgenden Thatsachen.

Die synthetische Säure krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser,

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	5.82	5.90 pCt.

wie dies Warren de la Rue für die Nitrococussäure aus Cochenille angiebt. Sie ist, ebenso wie die Nitrococussäure, sehr leicht löslich in heissem Wasser und in Aether, löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Durch starke Säuren wird sie aus wässriger Lösung ausgeschieden.

Sie schmilzt wie die Cochenillenitrococussäure unter Zersetzung in der Nähe von 180°.

Ihr Baryumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt aus nicht ganz concentrirter Lösung in langen, um ein Centrum gruppirten Nadeln, aus concentrirter dagegen in kleinen, derben Krystallen. Wir haben dasselbe auch bei dem aus Cochenillenitrococussäure dargestellten Baryumsalze feststellen können. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° lieferte auch unsere Säure unter Kohlensäureabspaltung Trinitrokresol, dessen Identität mit dem auf gleiche Weise aus Cochenillenitrococussäure erhaltenen sich aus folgenden Merkmalen unzweifelhaft ergab:

- aus dem Schmelzpunkt von 106°,
- aus dem in gelben Prismen krystallisirenden, charakteristischen Silbersalze,
- aus der in gelben Nadeln krystallisirenden Naphtalindoppelverbindung, welche bei 126—127° schmolz.

Durch Kochen mit frisch gefültem Silberoxyd wurde auch die synthetische Nitrococcussäure unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

Das Filtrat lieferte das mehrmals erwähnte Trinitrokresolsilber. Bei Säurezusatz lieferte dies Silbersalz das sich charakteristisch auscheidende Trinitrometakresol vom Schmelzpunkt 106°. Die Naphtalindoppelverbindung auch dieses Trinitrokresols zeigte den richtigen Schmelzpunkt 126—127°.

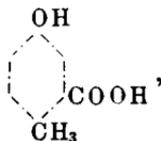
Die Kohlensäure-Abspaltung beim Kochen von nitrococcussaurem Silberoxyd ist eine recht bemerkenswerthe Reaktion. Um Aufschluss darüber zu verlangen, ob sie etwa von der Stellung der Substituenten der Kresotinsäure herrühre, oder durch die Nitrogruppen veranlasst sei, wurde *m*-oxy-*m*-toluylsaures Silber mit Wasser gekocht. Dieses Silbersalz zersetzte sich dabei aber nur wenig; die leichte Abspaltung der Kohlensäure wird also durch die Anwesenheit der Nitrogruppen veranlasst.

Aus der obigen Synthese der Nitrococcussäure ergibt sich, dass dieselbe als (symmetrisch) Trinitro (symmetrisch) oxytoluylsäure aufzufassen ist.

Dieser Befund ist für eine spätere Synthese des Cochenillefarbstoffs, in welcher Richtung wir einige Versuche anzustellen beabsichtigen, von Wichtigkeit.

Uebrigens wollen wir nicht unerwähnt lassen, dass Beilstein in seinem vortrefflichen Handbuch der organischen Chemie für die Nitrococcussäure bereits die von uns bewiesene Constitutionsformel, allerdings nur vermuthungsweise und mit einem Fragezeichen versehen, anführt.

Die bei der Darstellung der symmetrischen Oxytoluylsäure gleichzeitig entstehende *p*-Homooxysalicylsäure,



welche sich durch Abtreiben mit Wasserdampf nach Jacobsen leicht von der vorigen trennen und rein erhalten lässt, haben wir zum Vergleich ebenfalls mit heisser Salpetersäure (1.38) behandelt. Arbeitet man unter den für die Nitrococcussäure günstigen Bedingungen, so erhält man hier wesentlich Oxalsäure. Trägt man aber in kalte Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. ein, so löst sich die Säure und beim Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser scheidet sich ein Nitroprodukt in fast farblosen Nadeln aus, welche unter Zersetzung bei 172°

schmelzen. Die Verbindung, aus heissem Wasser umkrystallisirt, erwies sich bei der Analyse als eine Mononitrooxytoluylsäure.

	Gefunden	Berechnet
C	48.64	48.73 pCt.
H	3.72	3.55 »
N	7.48	7.10 »

Im Hinblick auf die Arbeiten von Liebermann und v. Dorp war es wünschenswerth, auch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die symmetrische Oxytoluylsäure zu studiren. Es war zu erwarten, dass diese Säure dabei analog der *m*-Oxybenzoesäure, deren nächsthöheres Homologes sie ist, Oxymethylanthrachinone liefern würde, welche dem Ruficoccin nahe stehen dürften. In der That verläuft die Reaction hier ganz in derselben Weise wie bei der *m*-Oxybenzoesäure und zwar nahezu quantitativ. Das Condensationsprodukt, das in seiner Erscheinung durchaus den analogen Anthrachinonderivaten gleicht, lässt sich durch Barytwasser in zwei Theile zerlegen.

Dimethylanthrarufin.

Der in grösster Menge entstehende unlösliche, dem Anthrarufin entsprechende Theil löst sich mit kirschrother Farbe und schöner Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure und zeigt in dieser Lösung ein schönes Bandenspectrum, welches mit dem entsprechenden des Anthrarufins fast zusammenfällt. Die Alkalilösungen sind goldgelb und zeigen im Spectroskop auch fast dieselben Auslöschungen wie diejenigen des Anthrarufins. Beizen färbt die Substanz nicht. Sie sublimirt in schönen, orangerothern Nadelchen. Aus Benzol umkrystallisirt bildeten dieselben gelbe seideglänzende Nadeln, vom Schmelzpunkt 300°, welche bei der Analyse die Zahlen des Dimethylanthrarufins gaben:

	Gefunden	Berechnet für
		(OH)(CH ₃)C ₆ H ₂ $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ C ₆ H ₂ (CH ₃)(OH)
C	71.72	71.64 pCt.
H	4.84	4.46 »

Der in Baryt lösliche Theil des Reaktionsprodukts von concentrirter Schwefelsäure auf *m*-Oxy-*m*-toluylsäure scheint noch aus zwei Isomeren zu bestehen. Sobald dieselben näher untersucht sein werden, werden wir hierüber weiter berichten.

Berlin, Organ. Laboratorium der technischen Hochschule.