

483. Br. Rożański: Ueber die isomeren Dinitro-*p*-Toluylsäuren.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 15. October.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte findet sich in der Arbeit von Kehrman¹⁾ eine Angabe über die von Hrn. Joachim dargestellte 2, 3-Dioxy-*p*-Toluylsäure. Obwohl nun diese Abhandlung keine näheren Angaben über die Darstellungsweise und Eigenschaften der genannten Säure enthält, so veranlasst mich dieselbe dennoch zur Mittheilung der Resultate, die ich auf verwandtem Gebiete seit längerer Zeit gesammelt habe und das aus Rücksicht auf die Möglichkeit einer Collision unserer Arbeitsgebiete.

Ausgehend von der vor einem Jahre von mir und St. Niementowski²⁾ beschriebenen *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure habe ich durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure zwei Dinitro-*p*-Toluylsäuren gewonnen, deren Constitution durch Ueberführung in die entsprechenden Dinitrotoluole sicher festgestellt worden ist. Es sollten nun durch die Amidirung und darauf folgende Ersetzung der Amidogruppe durch Hydroxyle die entsprechenden Dioxy-*p*-Toluylsäuren gewonnen werden, um deren Beziehungen zu den schon bekannten Dioxy-*p*-Toluylsäuren aufzuklären.

Ich lasse hier die experimentellen Resultate des ersten Theiles meiner Arbeit folgen:

Nitrirung der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure.

Wird ein Theil gepulverter *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure portionsweise in Salpeterschwefelsäuremischung aus 3 Theilen concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) und 3 Theilen englischer Schwefelsäure eingetragen, so löst sich die Säure unter gelinder Erwärmung vollständig auf. Man erhält dabei eine klare gelbe Lösung, welche noch zur Beendigung der Reaction in einem Glaskolben mit eingeriebenem Aufsteigerrohr eine halbe Stunde lang auf kochendem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Erkaltenlassen giesst man das Reactionsproduct in dünnem Strahle in viel kaltes Wasser, welches heftig durchgerührt wird. Es scheidet sich sofort das Product der Nitrification in feinen weissen Nadelchen aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen auf porösem Porzellan von 182—194° C. schmelzen und aus einem Gemische von zwei Dinitro-*p*-Toluylsäuren bestanden, die durch Ueberführung in Natriumsalze von einander getrennt werden.

¹⁾ Fr. Kehrman, diese Berichte XXII, 1983.

²⁾ St. Niementowski und Br. Rożański, diese Berichte XXI, 1993.

Das Reactionsproduct wurde nämlich in warmer Sodalösung aufgenommen, von den unlöslichen harzigen Producten abfiltrirt und erkalten gelassen; es scheiden sich dabei gelbe Schuppen eines schwer löslichen Natriumsalzes aus, deren Menge sich noch im Laufe einiger Tage rasch vermehrte. Die Mutterlaugen von dieser Krystallisation enthalten ein leichter lösliches Natriumsalz einer isomeren Dinitro-*p*-Toluylsäure. Durch wiederholte mehrmalige fractionirte Krystallisationen des Natriumsalzes und successives Ausfällen der Dinitrosäuren aus jeder Fraction ist es mir schliesslich gelungen, ein Natriumsalz zu gewinnen, welches bei der Analyse nach dem Austrocknen bei 120° C. für Natrium übereinstimmende Zahlen mit dem Natriumgehalte einer Dinitro-Toluylsäure ergab und die aus diesem Salze ausgefällte Säure schmolz bei 192—193° C. Aus aufgesammelten Mutterlaugen habe ich eine Säure isolirt, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ziemlich scharf von 246—248° C. schmolz und eine analysenreine isomere Dinitro-*p*-Toluylsäure darstellte.

Nach vielen Versuchen, um eine bequemere Trennungsmethode jener Säuren zu finden, als die eben geschilderte, habe ich schliesslich folgendes Verfahren als bestes und kürzestes zur Darstellung der grösseren Mengen der Säuren angewendet. Das ausgeschiedene Säuregemisch wird nach dem Entfernen der harzigen Producte mittelst Sodalösung so lange mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht und und jedes Mal heiss filtrirt, bis man endlich einen Rückstand bekommt, der nur sehr wenig an warmes Wasser abgiebt. In Lösung geht dabei hauptsächlich die niedrig schmelzende Dinitrotoluylsäure, während die hochschmelzende in dem Rückstande bleibt. Jede für sich muss dann noch gereinigt werden, und zwar die niedrig schmelzende durch Krystallisation aus Wasser und verdünnter Essigsäure, die zweite durch Krystallisation aus Eisessig und schliesslich aus verdünntem Alkohol.

Auf diese Weise konnte ich nach der beschriebenen Nitrirungs- und Trennungsmethode 71 pCt. der theoretischen Ausbeute an Dinitrosäuren erzielen, wovon 63 pCt. die niedrig und nur 8 pCt. die höher schmelzende Dinitro-*p*-Toluylsäure ausmachte. — Es wurde versucht, die Ausbeuten dadurch zu erhöhen, dass man die *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure in schwefelsaurer Lösung mit berechneter Menge der concentrirten Salpetersäure, oder mit Kalisalpeter nitrirte, doch wurden dabei fast dieselben Beobachtungen gemacht wie bei der vorher angegebenen Methode.

2, 5-Dinitro-*p*-Toluylsäure
(COOH : NO₂ : CH₃ : NO₂ = 1 : 2 : 4 : 5).

Diese Dinitro-*p*-Toluylsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, mehr in siedendem, und scheidet sich dann beim Erkalten in

schwach gelb gefärbten, concentrisch gruppirten feinen Nadeln ab. In kaltem und warmem Eisessig, wie auch in Alkohol und Aceton ist sie sehr leicht löslich und fällt aus jenen Lösungen beim Verdünnen mit viel Wasser in sehr feinen, weissen Nadelchen aus. In kaltem Aether löst sie sich auch sehr leicht, dagegen in Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich, sowohl in der Kälte, wie auch in der Siedehitze. Am besten lässt sie sich durch wiederholte Krystallisationen aus 50 pCt. Essigsäure reinigen, indem sie dann scharf bei 188° C. schmilzt.

Bei den Verbrennungen wurden folgende Zahlen erhalten:

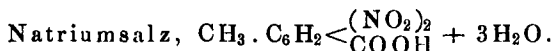
I. 0.2992 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.4740 g Kohlensäure und 0.0758 g Wasser.

II. 0.1305 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 14.2 ccm Stickstoff bei 14° C. und 745 mm Barometerstand.

III. 0.2290 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.3580 g Kohlensäure und 0.1616 g Wasser.

IV. 0.0345 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 16° C. und 737 mm Barometerstand.

	Gefunden				Ber. für $C_8H_6N_2O_6$
	I.	II.	III.	IV.	
C	43.20	—	42.63	—	42.48 pCt.
H	2.81	—	2.98	—	2.65 »
N	—	12.48	—	12.57	12.38 »



Wurde erhalten durch Auflösen reiner Dinitrosäure in kohlen-saurem Natron. Aus der eingeeengten Lösung scheidet sich das Natriumsalz in gelben, glänzenden Schuppen, welche 3 Molekel Krystallwasser enthalten, das schon theilweise im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

Alles Wasser verliert das Salz beim Trocknen bei 120° C. — In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, in absolutem Alkohol löst es sich schwer, und aus 95 procentigem Alkohol kann man es schon umkrystallisiren.

I. 0.2585 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 120° C. 0.0475 g Wasser.

II. 0.2110 g Substanz (getr. bei 120° C.) gaben 0.0580 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für das wasserhaltige Salz
H ₂ O	18.37	17.88 pCt.
Na	9.37	Ber. für das wasserfreie Salz 9.27 pCt.

Baryumsalz, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Wurde erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Aus den eingedampften Filtraten krystallisirt das Baryumsalz in gelblich weissen, feinen Nadeln, die sich zu kleinen Warzen vereinigen. Diese Nadeln enthalten $2\frac{1}{2}$ Molekel Krystallwasser, das schon im Exsiccator über Schwefelsäure grösstentheils entweicht. Bei 120^0 C. getrocknet wird es ganz wasserfrei und zerfällt dann in weisses Pulver.

Das Baryumsalz ist im Wasser sehr leicht löslich, in 95procentigem kochendem Alkohol löst es sich sehr schwer.

0.6995 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 120^0 C. 0.0515 g Wasser und gaben 0.2560 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für das wasserhaltige Salz
H ₂ O	7.36	7.12 pCt.
Ba	21.51	21.67 »

Calciumsalz, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ca + 2H_2O$.

Dargestellt in analoger Weise wie das Baryumsalz. Es ist im Wasser schwieriger löslich als jenes. Aus einer warm gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es in rothbraunen, concentrisch gruppirten, federbartartig zusammengewachsenen, glänzenden Blättchen, welche 2 Molekel Krystallwasser enthalten.

Alles Wasser verliert das Salz erst beim Trocknen bei etwa 135^0 C.; es wird dabei in ein weisses Krystallwasser umgewandelt.

0.4288 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 135^0 C. 0.0290 g Wasser und gaben 0.0457 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für das wasserhaltige Salz
H ₂ O	6.76	6.84 pCt.
Ca	7.61	7.60 »

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen citronengelben Blättchen, die zu warzigen Aggregaten verwachsen sind. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, dagegen in 95procentigem Alkohol, selbst in der Siedehitze, löst es sich nur ziemlich schwer.

Mit Silbernitrat liefert dasselbe einen weissen, amorphen Niederschlag des Silbersalzes, welches in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten der Lösung in feinen gelben Nadeln krystallisirt, welche oft zu schwammartigen Aggregaten verwachsen sind.

Mit Kupfersulfat einen hellgrünen, krystallinischen Niederschlag.

Mit Mercurinitrat entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der in siedendem Wasser schwer löslich ist und daraus in sehr feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt.

Mit Bleiacetat ein weisser, krystallinischer Niederschlag des Bleisalzes.

Mit Eisenchlorid ein weisser, amorpher Niederschlag, der beim Kochen eine rothbraune Farbe annimmt.

Mit Nickel- und Cobaltsalzen wurden keine Niederschläge erhalten.

Die Constitution der fraglichen Säure ergibt sich aus der mittelst Salzsäure erzielten Spaltung zu einem Dinitrotoluol, welches, wie unten gezeigt wird, identisch ist mit dem »flüssigen« *p*-Dinitrotoluol von Limpricht¹⁾.

Werden nämlich je 2 g jener Dinitro-*p*-Toluylsäure mit dreifacher Menge verdünnter Salzsäure (5 pCt.) in zugeschmolzenen, dickwandigen Verbrennungsröhren 6 Stunden lang auf die Temperatur 250° C. erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren Kohlensäure, und deren Inhalt stellt eine verkohlte schwarze Masse dar, die mit einem Oel imprägnirt ist. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und Ausschütteln der Destillate mit Aether kann man jenes Oel isoliren.

Behufs weiterer Reinigung wurde es noch zum zweiten Male mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Aether ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers einige Tage sich selbst überlassen. Es erstarrt dann zum grossen Theile krystallinisch. Die vom Oel durch Auspressen zwischen Fliesspapier getrennten Krystalle stellen ein Dinitrotoluol dar, welches nach den wiederholten Krystallisationen aus Petroläther und Essigsäure analysenrein erhalten wurde, und dann im Haarröhrchen erhitzt scharf bei 52.5° C. schmolz.

Stickstoffbestimmung gab mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

0.1560 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 22.2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 738 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₆ N ₂ O ₄
N	15.77	15.38 pCt.

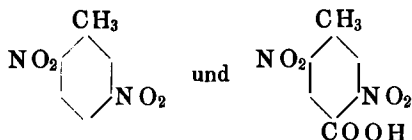
Es ist in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Aus Petroläther (60—70° C.), in dem es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in gelben, derben, keilförmigen Krystallen. Aehnliche Krystalle erhält man auch aus Benzollösung beim freiwilligen Verdunsten, doch enthalten dieselben im Gegentheil zu dem *s-m*-Dinitrotoluol (Schmp. 93°) von Städel²⁾ kein Krystallbenzol.

Um die Stellung der zweiten Nitrogruppe in dem erhaltenen Dinitrotoluol nachzuweisen, wurde jenes mit Zinn und Salzsäure zu einem Toluylendiamin reducirt; da mir aber nur sehr geringe Mengen des Dinitrotoluols zur Verfügung standen, so war es mir nicht möglich,

¹⁾ Limpricht, diese Berichte XVIII, 1402.

²⁾ Städel, Ann. Chem. Pharm. 217, 189.

freies Toluylendiamin in reinem Zustande zu gewinnen. Indessen aus dem sehr intensiven Chinongeruch, den das salzsaure Salz des Toluylendiamins mit Eisenchlorid gab, und aus dem Ausbleiben der Ladenburg'schen Reaction kann man mit gewisser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass hier ein *p*-Toluylendiamin vorlag und zwar dasselbe, das schon Nietzki¹⁾ beschrieben hat. Es würden demnach dem Dinitrotoluol (Schmp. 52.5° C.) und der Dinitro-*p*-toluylsäure (Schmp. 188° C.) folgende Formeln zukommen:



Dinitro-*p*-toluylsäure, (COOH:NO₂:NO₂:CH₃ = 1:2:3:4), krystallisirt aus 95 procentigem Alkohol, in welchem sie auch in der Siedhitze ziemlich schwer löslich ist, in glänzenden, compacten, stark lichtbrechenden, gelblichen Prismen, die dem rhombischen System angehören.

In reinem Zustande schmilzt sie bei 249° C. und kann weit über den Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne Kohlensäure zu verlieren, bis sie sich endlich unter Verpuffung zersetzt.

Bei den Verbrennungen mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.3318 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.51975 g Kohlensäure und 0.0880 g Wasser.

II. 0.4839 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 0.7530 g Kohlensäure und 0.1255 g Wasser.

III. 0.1167 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 13.0 ccm Stickstoff bei 14° C. und 738.5 mm Barometerstand.

IV. 0.1990 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 22.8 ccm Stickstoff bei 17° C. und 723 mm Barometerstand.

	I.	Gefunden		IV.	Ber. für CH ₂ · C ₆ H ₂ $\begin{matrix} \text{(NO}_2\text{)}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$
		II.	III.		
C	42.72	42.43	—	—	42.48 pCt.
H	2.94	2.88	—	—	2.65 »
N	—	—	12.75	12.68	12.38 »

1:2:3:4-Dinitro-*p*-toluylsäure unterscheidet sich im Allgemeinen von der mit ihr isomeren Dinitro-*p*-toluylsäure (Schmp. 188° C.) durch geringeren Löslichkeitsgrad in allen Solventien. Dasselbe gilt auch für ihre Salze im Vergleich mit den correspondirenden Salzen jener Säure. Ausnahme bildet nur das Natriumsalz, welches löslicher

¹⁾ Nietzki, diese Berichte X, 1157.

zu sein scheint als das Natriumsalz der Dinitro-*p*-toluylsäure (Schmp. 188° C).

Ich habe nur das Calcium- und Baryumsalz analysirt.

Calciumsalz, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ca + H_2O$.

Dargestellt in analoger Weise wie das Calciumsalz der Dinitrosäure (Schmp. 188° C.). Es ist in Wasser bedeutend schwieriger löslich als jenes. Krystallisirt in parallelepipedischen, schwach gelb gefärbten, centimeterlangen Blättchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten, das schon im Exsiccator über Schwefelsäure grösstentheils entweicht.

Alles Wasser verliert es beim Trocknen bei 100° C. und erhält dadurch ein mattes Aussehen.

0.3669 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 100° C. 0.0129 g Wasser und gaben 0.0393 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für wasserhaltiges Salz
H ₂ O	3.51	3.54 pCt.
Ca	7.65	7.87 »

Baryumsalz, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ba + 4H_2O$.

Dargestellt durch Kochen der freien Säure mit Wasser und Baryumcarbonat. Aus mässig eingengter Lösung scheidet es sich in centimeterlangen, durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Es enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welches schon theilweise im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht. Bei 100° C. getrocknetes Salz ist ganz wasserfrei und etwas braun gefärbt, wahrscheinlich in Folge einer geringen Zersetzung.

0.4785 g Substanz (lufttrocken) verloren 0.0512 g Wasser und gaben 0.1675 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für wasserhaltiges Salz
H ₂ O	10.90	10.92 pCt.
Ba	20.58	20.78 »

Ammoniumsalz ist im kalten Wasser ziemlich schwer löslich, dagegen im warmen sehr leicht. Aus heiss gesättigter, wässriger Lösung krystallisirt es in glänzenden, citronengelben, parallelepipedischen, flachen Prismen.

Es giebt Niederschläge mit denselben Metallen, wie das der Dinitro-*p*-toluylsäure (Schmp. 188° C.). Silbersalz krystallisirt in haarfeinen, verfilzten Nadeln; Kupfersalz in grünlich-weissen, mikroskopischen Nadeln.

Spaltung der 1:2:3:4-Dinitro-*p*-toluylsäure.

Wird diese Säure so behandelt, wie es bei der Dinitrosäure (Schmp. 188° C.) geschildert wurde, so kann man erst nach dem 6stündigen Erwärmen bei circa 265° C. eine Zersetzung beobachten und

nach dem Oeffnen der Röhren durch Destillation mit Wasserdämpfen ein Oel gewinnen, das schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrt. Durch Abfiltriren und nachfolgendes Auspressen jener Krystalle zwischen Fliesspapier erhält man eine gelbe Krystallmasse, die, im Haarröhrchen erhitzt, bei 60° C. erweicht und bei 62.5° C. schmilzt.

Durch wiederholte Krystallisationen aus Petroläther (60—70° C.) und verdünnter Essigsäure lässt sich jene Substanz sehr gut reinigen. Sie schmilzt dann im Haarröhrchen scharf bei 63° C. und stellt ein neues Dinitrotoluol dar.

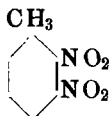
Leider gelang es mir nicht, auf diese Weise grössere Mengen des Dinitrotoluols darzustellen, und so war es mir unmöglich, die Eigenschaften desselben näher kennen zu lernen; ich kann nur angeben, dass es aus Eisessig beim Versetzen mit Wasser in haarfeinen, fast weissen Nadeln ausfällt und aus Petroläther in gelben Nadeln krystallisirt, welche aus kurzen Blättchen zusammengesetzt erscheinen.

Bei der Verbrennung lieferte es für Stickstoff ziemlich gut mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

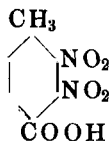
0.0881 g Substanz (exsiccator trocken) gaben 11.2 ccm Stickstoff bei 14° C. und 737 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₆ N ₂ O ₄
N	15.74	15.38 pCt.

Auf eine Ueberführung dieses Dinitrotoluols in das von Lellmann¹⁾ beschriebene 1. 2. 3. - Diamidotoluol musste ich wegen Mangel an Material verzichten. Indessen beweist schon sein Schmelzpunkt, dass es mit keinem von den bekannten mononitrirten *m*-Nitrotoluolen identisch ist und dass es ein sechstes isomeres Dinitrotoluol darstellt von der Constitution:



Daraus ergibt sich für meine, bei 249° C. schmelzende Dinitro-*p*-toluylsäure die Constitutionsformel:



Lemberg, den 12. October 1889.

Technische Hochschule für allgemeine Chemie.

¹⁾ Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 228, 243.