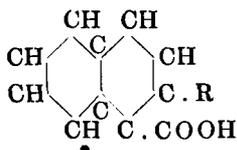


Diese Untersuchungen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt, zumal in Hinsicht auf die muthmaasslichen stereochemischen Ursachen des Gesetzes, über welche wir uns früher geäußert haben.

Unter vielen sich darbietenden Fragen ist diejenige von besonderem Interesse, wie sich die substituirten Naphtoësäuren von der Formel:



verhalten.

Die Frage, ob diese Säuren durch Salzsäure und Alkohol esterificirbar sind oder nicht, ob also das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom dieselbe Rolle spielt, wie ein einwerthiges Radical, steht im nächsten Zusammenhange mit derjenigen nach der Configuration des Benzolmoleküls. Wir beabsichtigen daher, diese, freilich nicht ganz leicht zugänglichen Säuren auf ihr Verhalten beim Esterificiren zu untersuchen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

576. Victor Meyer: Ueber einige mehrfach nitrirte aromatische Körper.

(Eingegangen am 10. November.)

Die interessanten und umfassenden Publicationen des Hrn. Lobry de Bruyn¹⁾ über mehrfach nitrirte Verbindungen decken sich zum Theil — nämlich soweit es sich um Ersatz der Nitrogruppe durch Aethoxyl handelt — mit einer Anzahl von Beobachtungen, welche auch ich gemacht habe und welche ich, in Rücksicht auf die Priorität des Hrn. Lobry de Bruyn, natürlich nicht weiter verfolgen werde. Ich erlaube mir indessen — indem ich die erwähnten Befunde nur kurz berühre — eine Reihe von Beobachtungen mitzuthellen, welche mit denjenigen Lobry de Bruyn's nichts gemein haben und welche ich weiter zu studiren beabsichtige.

Wie schon früher mitgetheilt, führten meine Untersuchungen über die Esterbildung aromatischer Säuren mich auf die

symm. Trinitrobenzoësäure,

welche jetzt durch die chemische Fabrik Griesheim dargestellt wird und von welcher mir durch die Freundlichkeit der Direction erheb-

¹⁾ Rec. d. tr. ch. Pays bas 1894, 13, 101.

liche Mengen zur Verfügung standen. Wie ich seiner Zeit angegeben habe, giebt die Säure mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester und liefert daher eine interessante Bestätigung des von J. J. Sudborough und mir aufgestellten Gesetzes der Esterbildung aromatischer Säuren. Ich habe aber bei dieser Gelegenheit noch einige weitere, zum Theil recht überraschende Beobachtungen mit der genannten Säure gemacht.

Zunächst bereitete ich das

Chlorid der Säure,

welches sehr auffallende Eigenschaften besitzt. Ich erhielt es zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure, wobei indessen wegen der Schwerschmelzbarkeit des Chlorides zuweilen Ueberhitzung und Zersetzung eintritt. Am besten erhält man das Chlorid, wenn man die Säure mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid erwärmt, dann das Oxychlorid abdestillirt und die rückständige feste Masse mit Wasser auswäscht und trocknet.

Das Chlorid ist so unempfindlich gegen Wasser, dass ich erst nach Ausführung einer Chlorbestimmung zu der Ansicht gelangte, es liege wirklich das Chlorid vor.

Mit Methyl-, Aethyl-, Propyl-Isobutylalkohol gekocht geht es leicht in die Ester über, welche, wie das Chlorid selbst, von Hrn. Cand. Benfey beschrieben werden.

Das Chlorid ist in Lösungsmitteln schwer löslich, gereinigt wird es durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin, wobei man es in Nadelchen vom Schmelzpunkt ca. 130° C. erhält.

Das

Verhalten gegen Wasser

untersuchte ich auch bei höherer Temperatur. Als das Chlorid mit Wasser am Rückflusskühler gekocht wurde, war noch nach einer Stunde der grösste Theil unverändert, obwohl immerhin schon ein erheblicher Theil in Säure übergeführt war. Diese Thatsache erscheint mir beachtenswerth. Bedenkt man, dass das Chlor, welches im Chlorbenzol völlig fest gebunden ist, ganz und gar gelockert wird, wenn man drei Nitrogruppen einführt und es in Pikrylchlorid, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, verwandelt, so muss es überraschen, dass beim Benzoylchlorid genau das Entgegengesetzte der Fall ist. Man sollte erwarten, dass das dreifach nitrirte Benzoylchlorid, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot COCl$, mit Wasser noch viel leichter reagiren würde, als Benzoylchlorid. Allein die Einführung von drei Nitrogruppen hat hier die Wirkung, dem Chlor eine so feste Bindung zu ertheilen, dass man das neue Chlorid nur schwer als ein Säurechlorid erkennen kann.

Ich beabsichtige diesen merkwürdigen Einfluss der Substituenten auf Säurechloride näher zu studiren, und lasse zu diesem Zweck den

zeitlichen Verlauf der Einwirkung von Wasser auf einfach und mehrfach substituirte Säurechloride der Benzoësäurereihe messend verfolgen¹⁾.

Einwirkung von Alkalien.

Hr. Lobry de Bruyn, welchem wir über das Verhalten der mehrfach nitrirten Benzolderivate gegen Natriumäthylat sehr interessante Beobachtungen verdanken, hat bei seinen Versuchen, wie er mir freundlichst mittheilt, doch nicht die überraschenden Farberscheinungen bemerkt, welche die Polynitroverbindungen bei der Behandlung mit Alkalien zeigen.

Ich erlaube mir hierüber Folgendes zu berichten:

Wird symmetrische Trinitrobenzoësäure²⁾ in genau 1 Molekül Alkali gelöst, so erhält man eine farblose Lösung, welche offenbar das neutrale Salz enthält. Fällt man diese Lösung mit Silbernitrat, so erhält man ein farbloses Silbersalz, dessen Silbergehalt auf die einfache Formel:

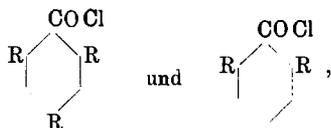


stimmt.

Fügt man zu der Säure einen Ueberschuss von Alkali, so entsteht eine intensive orangerothe Lösung, aus welcher Säuren die unveränderte Säure abscheiden. Ein entsprechendes Silbersalz behufs einer Analyse rein zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen.

¹⁾ Mein bisheriger Assistent, Hr. Dr. J. J. Sudborough, welcher jetzt wieder in England lebt, theilt mir soeben mit, dass er die symmetrische Trichlorbenzoësäure, welche wir gemeinsam dargestellt haben und in der folgenden Abhandlung beschreiben, in ihr Chlorid übergeführt habe, und dass dies Chlorid — ein Oel vom Sdp. 257° — selbst beim andauernden Kochen mit Wasser fast gar nicht zersetzt werde. Auch von Alkohol wird dasselbe fast nicht angegriffen und erweist sich somit noch beständiger als das Chlorid der Trinitrosäure.

Hr. Dr. Sudborough ist damit beschäftigt, die Säurechloride von der Formel:

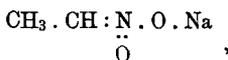


auf ihre Beständigkeit zu prüfen. — Es scheint, dass auch die Indifferenz der Chloride gegen Wasser durch die Stellung der Substituenten bedingt ist und dass hier ein ähnliches Gesetz gilt, wie dasjenige bei der Esterbildung.

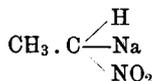
²⁾ Vergl. Tiemann und Judson, diese Berichte, 3, 223.

Es liegt indessen sehr nahe anzunehmen, dass hier Salze vorliegen, welche 1 oder 2 Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Metalle ersetzt enthalten¹⁾.

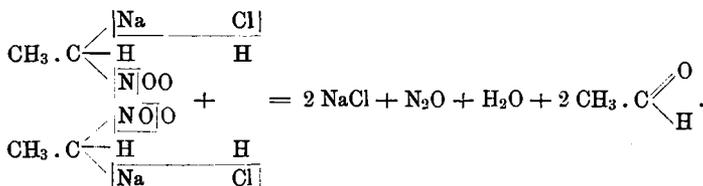
¹⁾ Hr. J. U. Nef bestreitet bekanntlich, dass in den Natriumsalzen derjenigen Körper, welche Wasserstoff neben negativen Radicalen enthalten, das Metall an Kohlenstoff gebunden sei. Ich beabsichtige nicht, mich an der seit Langem gefährten Discussion zu betheiligen, kann jedoch, nachdem sich Nef jetzt [Lieb. Ann. 280, 263] ausführlich auch über die Natriumsalze der Nitroparaffine ausgesprochen hat, die Bemerkung nicht unterdrücken, dass die Versuche Nef's keinerlei Begründung seiner Ansichten über diese Körper enthalten. Nef hat die interessante Beobachtung gemacht, dass das Natriumnitroäthan beim Ansäuern zum grossen Theil in Stickoxydul und Aldehyd zerfällt und will damit für dasselbe das Schema:



gegenüber meiner alten Formel:

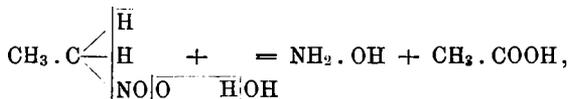


begründen. Diese Reaction wird indessen nicht minder durch meine Formel verständlich, wie folgendes Schema erkennen lässt:



Die Reaction ist zwar eine unerwartete, da man beim Ansäuern ja zunächst das Auftreten freien Nitroäthans (das auch wirklich in gewisser Menge entsteht) erwarten sollte, allein sie findet ihr vollkommenes Analogon in dem Verhalten des Nitroäthans gegen salpetrige Säure, welche bekanntlich ebenfalls auf das freie Nitroäthan nicht einwirkt, während sie mit dem Natrium Salz, selbst in verdünntester Lösung, sofort die glatte Umsetzung zu Aethylnitrosäure, einem echten Nitroäthanderivate, hervorruft.

Im Uebrigen ist Nef's Reaction keineswegs auffallender, wie die überraschende Zersetzung des freien Nitroäthans beim Erhitzen mit Mineralsäuren zu Essigsäure und Hydroxylamin:



welche doch auch Hrn. Nef nicht verhindert, die Formel des freien Nitroäthans beizubehalten, wie er selbst ausdrücklich hervorhebt.

(Die »einfache« Erklärung, durch welche er diese Reaction »klarlegt« [Lieb. Ann. 280, 290—291] ist sehr überraschend. Nicht weniger als drei

Hiermit stimmt auch die Beobachtung überein, dass

Trinitrobenzol¹⁾

mit Alkali übergossen, sich intensiv blutroth färbt, ohne dass es dabei zersetzt wird.

neue Körper treten in derselben auf, von denen keiner auch nur die Andeutung einer realen Existenz besitzt.)

Wenn aber die Bildung von Aldehyd aus dem Natriumsalz die Nef'sche Formel stützen soll, so müsste aus der glatten Bildung von Essigsäure und Hydroxylamin mit weit grösserem Rechte gefolgert werden, dass das Nitroäthan selbst eine der Formeln:



habe, welche durch sein ganzes sonstiges Verhalten widerlegt werden.

Für die Annahme jener seltsamen Umlagerung bei der Salzbildung, welche Nef annimmt, bieten die Thatsachen nicht den geringsten Anhalt. Die leichte Ueberführbarkeit des Nitroäthannatriums in die gebromten Nitroäthane steht vielmehr mit seiner neuen Formel in grellem Widerspruche — wenngleich dies Nef (a. a. O. 264) nicht zugiebt.

Nef hält es für wahrscheinlich, dass bei der Bildung der Natriumnitroparaffine Anlagerung von Natriumalkoholat oder Natronhydrat und darauf folgende Abspaltung von Alkohol oder Wasser stattfindet, aber er lässt unberücksichtigt, dass die Natriumsalze auch bei gänzlicher Abwesenheit dieser Agentien entstehen. Habe ich doch sogar das Natriumnitroäthan zuerst erhalten, indem ich Natriumscheiben in Nitroäthan eintrug, das mit trockenem Benzol verdünnt war. Uebrigens ist jene Annahme Nef's für die behandelte Frage irrelevant.

Die Angaben Nef's bezüglich der Zersetzung des Natriumnitromethans durch Säuren sind theils nicht vollständig, theils einander widersprechend. Löst man Natrium-Nitromethan in Eiswasser, säuert mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so hinterlässt dieser ca. $\frac{1}{3}$ des angewandten Nitromethans in Gestalt eines braunen, nicht flüchtigen Oeles, welches beim Erhitzen lebhaft verpufft. Beim Aufbewahren auf einer flachen Schaal krystallisirt es allmählich und zersetzt sich dann unter Gasentwicklung. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht, nach seinem Gesamtverhalten scheint es mir indessen im Wesentlichen aus Methazonsäure (diese Berichte 9, 705) zu bestehen. Dies Product hat Nef vollkommen übersehen. — Ferner giebt er auf Seite 273 an, dass beim Ansäuern von Natriumnitromethan keine Spur von Nitromethan entstehe, während er auf der nächsten Seite mittheilt, aus 10 g 1.9 g reines Nitromethan wieder gewonnen zu haben. Aus 20 g Nitroäthan gewinnt er sogar 7.2 g rohes Nitroäthan zurück. Diese Rückbildungen könnten aber überhaupt nicht eintreten, wenn die Nef'sche Argumentation richtig wäre; denn nach dieser soll der partielle Zerfall des Nitroäthans beim Ansäuern seiner Natriumverbindung das Vorliegen eines anders constituirten Nitroäthanrestes in den Salzen beweisen.

¹⁾ Vergl. P. Hepp, Dissertation Strassburg, 1881.

Eine alkoholische Lösung desselben giebt mit einem Tropfen Alkali eine sehr intensive Rothfärbung. [Die bekannte analoge Farbenreaction des gewöhnlichen Dinitrobenzols beruht bekanntlich auf einem Gehalt an Dinitrothiophen und kommt dem reinen Dinitrobenzol nicht zu.]

Diese Beobachtungen legten den Gedanken nahe, dass es möglich sein werde, in den aromatischen Polynitrokörpern den Wasserstoff ähnlich wie im Malon- und Acetessigester durch Alkyle zu ersetzen.

Ich behandelte daher sowohl Trinitrobenzol als Trinitrobenzoesäureester mit

Natriumäthylat und Jodmethyl,

wobei ich hübsch krystallisirende Substanzen erhielt, welche ich zunächst für alkylirte Derivate zu halten geneigt war.

Allein ich überzeugte mich sogleich, dass man genau dieselben Körper erhält, wenn man das Jodmethyl durch

Jodäthyl, Jodpropyl oder Jodisobutyl

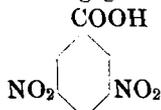
ersetzt, dass also die Alkyljodide an der Reaction nicht theilnehmen.

Die letztere verläuft vielmehr so, dass eine Nitrogruppe als NO_2Na abgespalten und durch den Rest OC_2H_5 ersetzt wird.

Diese Beobachtungen sind von Hrn. Lobry de Bruyn ausführlich beschrieben; er hat dieselben, freilich ohne dass ich es wusste, vor mir gemacht, und ich unterlasse es daher, näher auf dieselben einzugehen.

1.3.5-Dinitrobenzoesäure.

Ein überraschendes Verhalten gegen Alkalien zeigt die Säure



Ich war nicht wenig erstaunt, aus derselben unter anscheinend wenig von einander verschiedenen Bedingungen ganz und gar verschieden gefärbte Salzlösungen zu erhalten.

Schliesslich bemerke ich noch, dass Nef zwar seine Formel der Natriumsalze nicht zu begründen vermocht hat, dass aber auch ich meine alte Formel nicht als völlig sicher bewiesen hinstellen darf. Denn obwohl sie alle vorliegenden Reactionen in sehr befriedigender Weise erklärt, so lässt sie doch nicht erkennen, warum es bisher nicht hat gelingen wollen, durch Einwirkung von Halogenalkylen etc. andere Radicale in das Nitroäthan einzuführen, wie dies beim Malonester und Acetessigester so leicht gelingt. Bei den Nitroparaffinen scheinen solche Reactionen entweder unmöglich zu sein, oder sie müssen jedenfalls bei weitem weniger leicht eintreten, wie bei den genannten Estern. Dies wird freilich durch die Nef'sche Formel ebenso wenig wie durch die meinige erklärt.

Nach zahlreichen Versuchen habe ich festgestellt, dass man aus der Säure durch Zusatz von Alkali willkürlich folgende Lösungen erhalten kann: 1) fast farblose, 2) tiefviolette, 3) wiederum farblose, 4) fuchsinrothe.

Die Bedingungen für das Zustandekommen dieser Lösungen sind folgende:

Löst man eine ganz kleine Probe der Säure in verdünntem Alkali, so erhält man die fast farblosen, neutralen Salze¹⁾. Fügt man aber rasch zu der farblosen Lösung einen Ueberschuss von concentrirtem Alkali (1 Th. Alkali auf 2 Th. Wasser), so entsteht eine tiefviolette Lösung, welche aber schon nach einer halben Minute verblasst und nach wenigen Minuten farblos geworden ist.

Lässt man diese farblose Lösung zwei Stunden stehen, so nimmt sie eine fuchsinrothe Farbe an, welche nun für längere Zeit ganz beständig ist. Wenigstens fand ich die Lösung nach einem Monat noch gleich gefärbt. Nach dreimonatlichem Stehen im offenen Gefässe hatte sie freilich an Farbe stark eingebüsst, doch vermag ich noch nicht zu sagen, ob dies auch in geschlossenem Gefässe bei Abschluss von Luft und Staub der Fall gewesen wäre.

Diese Erscheinungen werden von Hrn. stud. Schukoff näher untersucht. Die farblose und violette Lösung enthält neutrale und basische Salze, das plötzliche Verblässen und Farbloswerden der violetten Lösung beruht nur auf der Unbeständigkeit der basischen Salze, welche spontan oder noch rascher auf Zusatz von Wasser in die neutralen zurückverwandelt werden. Denn die drei ersten Lösungen geben sämmtlich beim Ansäuern wieder unveränderte Dinitrobenzoesäure. Die Bildung der beständigen fuchsinrothen Salze deutet eine tiefergehende Zersetzung an, welche näher zu studiren ist. Beim Ansäuern erhält man nämlich jetzt zwei neue, von der Dinitrobenzoesäure gänzlich verschiedene Säuren, von denen die eine sich fuchsinroth, die andere farblos in Alkalien auflöst. Ich hoffe, dass es bald gelingen wird, diese Erscheinungen aufzuklären.

Den HHrn. Dr. J. J. Sudborough und cand. Benfey danke ich aufs Beste für die Unterstützung, welche sie mir bei der Anstellung dieser Versuche zu Theil werden liessen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Bei Anwendung grösserer Mengen Säure erscheinen dieselben ganz schwach gefärbt.