

371. A. Shukoff: Ueber die Ursache der Farbenerscheinungen, welche 1, 3, 5 - Dinitrobenzoësäure mit Alkalien giebt.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat Hr. Prof. Victor Meyer beobachtet, dass die 1, 3, 5 - Dinitrobenzoësäure mit Alkalien folgende Lösungen giebt:

1. mit 1 Aeq. Alkali oder weniger: farblos;
2. mit mehr verdünntem Alkali: gelbroth;
3. mit sehr viel concentrirtem Alkali: tief violet;
4. beim kurzem Stehenlassen dieser Lösung: wieder farblos;
5. beim andauernden Stehenlassen der letzteren Lösung: fuchsinroth.

Auf seine Veranlassung habe ich die Ursache dieser Färbungen näher untersucht.

Das Erhalten des Ausgangsmaterials, der 1, 3, 5 - Dinitrobenzoësäure in grösserer Menge, mit guter Ausbeute, verlangt einige Vorsicht. Ich bereitete die Säure direct aus Benzoësäure unter Modification einer von Hübner (Ann. d. Chem. 222, 72) stammenden Vorschrift, wodurch ich eine bei weitem glattere Gewinnung und bessere Ausbeute erzielte: 50 g Benzoësäure werden in 500 g concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst; nach dem Erkalten fügt man, unter Kühlung, in kleinen Portionen $\frac{1}{3}$ des Volumens der Schwefelsäure rauchender Salpetersäure zu; das Reaktionsgemisch wird 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann 1—2 Stunden auf dem Sandbade, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, und in 4—5 L Eiswasser gegossen. Gewöhnlich zeigt die so gewonnene Säure schon ohne weitere Reinigung einen Schmelzpunkt über 200°; sollte aber der Schmelzpunkt niedriger liegen, so kocht man sie mit einer geringen Menge Wasser, wobei die Mononitrobenzoësäure resp. die unveränderte Benzoësäure in Lösung gehen, saugt die heisse Lösung ab und erhält so 40—50 g reiner Dinitrobenzoësäure.

Wie oben erwähnt, giebt die Säure mit Alkalien 5 verschiedene Lösungen. Die ersten 4 dieser Lösungen geben beim Ansäuern die unveränderte Säure und sind also wohl als neutrale und basische Salze aufzufassen, von welchen die letzteren entstehen, indem die Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzt werden. Auch die rasche Entfärbung der violetten Lösung kann nur auf der Zersetzung eines derartigen basischen Salzes beruhen, nicht aber auf einer tiefer greifenden Zersetzung, da sonst nicht die unveränderte Säure beim Ansäuern entstehen könnte. Dagegen giebt die 5te beständige, rothe Lösung beim Ansäuern 2 neue Säuren, welche ich einer Untersuchung unterzogen habe.

¹⁾ Diese Berichte, 27, 385S.

Es gelang mir, beide Säuren zu trennen, sie zu analysiren und zu zeigen, dass die eine sich in Alkali farblos, die andere fuchsinroth auflöst. Nur die letztere ist also die Ursache der von Victor Meyer beobachteten fuchsinrothen Farbe der Lösung, welche das Ende der Reaction bezeichnet.

Zur Darstellung dieser Säuren verfuhr ich folgendermaassen:

In 1.5—2 L wässriger Natronlauge, 1:3, wird unter Umrühren eine Auflösung von 10 g Dinitrobenzoësäure in 250 ccm Wasser und wenig Natron eingegossen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen, wobei es sich intensiv roth färbt und eine gallertartige Consistenz annimmt.

Dieses Reaktionsgemisch wird unter Kühlung mit Salzsäure neutralisirt, der dabei sich bildende Niederschlag (I) abfiltrirt, die braungefärbte Lösung ausgeäthert und der Aether verdampft, wobei eine harzartige Masse (II) zurückbleibt. Die so gewonnenen Körper wurden folgendermaassen weiter verarbeitet.

Der Niederschlag (I) wurde in Soda gelöst, von der in so grossen Mengen Natronlauge ziemlich reichlich vorhandenen Kieselsäure abfiltrirt und durch Ansäuern wieder ausgefällt; dann wurde er in Alkohol gelöst, filtrirt, durch Wasser ausgefällt und mit kaltem Aether gründlich ausgewaschen.

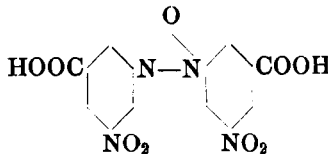
Auf diese Weise erhält man ein fast weisses, bezw. schwach bräunliches, amorphes Pulver, das über 200° schmilzt, sich aber schon vor dem Schmelzpunkte zersetzt; es ist fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, kaltem Aether, Benzol, dagegen sehr leicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4O_9$.

Procente: N 14.89, C 44.68, H 2.13.

Gef. » » 15.05, » 44.55, » 2.16.

was auf eine Dinitroazoxybenzoësäure stimmt.



Ein Versuch, diese Säure mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, gelang nicht. Die Säure bleibt vielmehr unverändert. Eine ähnliche Beobachtung ist vor vielen Jahren von Michler¹⁾ gemacht worden, welcher zeigte, dass eine nitrirte Diazoxybenzoësäure durch Zinn und Salzsäure nicht angegriffen wird.

Beim Auflösen in Natron giebt die Säure eine leicht braun gefärbte Lösung, aber schon beim geringen Ueberschuss von Natron fällt das Natriumsalz in gallertartigen Flocken aus; das erklärt das

¹⁾ Ann. d. Chem. 175, 160.

Braunwerden und die Dickflüssigkeit des Reaktionsgemisches beim Uebergang der 4ten in die 5te Färbung; dagegen muss die fuchsinrothe Färbung von der anderen, wasserlöslichen Substanz herrühren.

Zur Gewinnung dieser Substanz wurde das nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Harz (II) mit heissem Benzol mehrmals extrahirt; nach dem Erkalten der Benzollösung scheidet sich ein gelblich gefärbter, amorpher, flockiger Niederschlag aus.

Die Gewinnung dieses Körpers in einer zur Analyse ausreichenden Menge bietet ziemlich grosse Schwierigkeiten. Die Ausbeuten sind sehr gering und oft, besonders beim Arbeiten mit grösseren Mengen (8—10 L Natronlauge) scheint er überhaupt nur in minimalen Mengen zu entstehen. Das Gelingen der Reaction ist, wie es scheint, vom grossen Ueberschuss starker Lauge und von der Reinheit der angewandten Dinitrobenzoesäure abhängig.

Zur Entfernung von Spuren des ersten Körpers wurde die auf obige Weise erhaltene Säure mit kaltem Wasser digerirt, vom Niederschlage abfiltrirt und die wässrige Lösung mit Aether ausgezogen; sollte nach dem Verdampfen des Aethers der Rückstand durch harzartige Producte etwas dunkel gefärbt sein, so wird er in heissem Benzol gelöst und durch Erkalten ausgeschieden.

So erhält man ein hellgelb gefärbtes, amorphes Pulver, das schon unter 200° schmilzt, aber, wie auch der erste Körper, wegen eintretender Zersetzung keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt; es ist leicht in kaltem und heissem Wasser löslich, ebenso in Aether, Alkohol und kochendem Benzol.

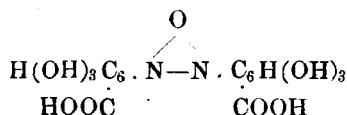
Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_{11}$.

Procente: N 7.58, C 43.98, H 2.62.

Gef. » » 7.52, » 43.86, » 3.09.

was auf einen Körper von der Formel der Azoxygallussäure stimmt. Die Stellung der Substituenten ist aber nicht bekannt und die Bezeichnung »Gallussäure« soll hierüber nichts aussagen.



Die Auflösungen dieser Säure in fixen Alkalien und in Barytwasser sind intensiv fuchsinroth gefärbt.

Die Analyse des dunkelbraunen, amorphen Silbersalzes ergab,

Analyse: Ber. Procente: Silber 35.7.

Gef. » » 34.3.

was bei der kleinen Menge der angewandten Substanz (0.0954 g) und bei der Schwierigkeit, das amorphe Salz auszuwaschen, nicht zu ungenau erscheint.

Die Dinitrobenzoësäure giebt also mit Alkalien vier verschiedene — neutrale und basische Salzlösungen —, welche sämmtlich von ihr selbst deriviren und welche farblos, orange, tiefviolet und wieder farblos sind; ausserdem liefert sie durch weiter gehende Zersetzung unter Abspaltung von Nitrogruppen und Reduction zweier derselben zur Azoxygruppe Säuren, deren Analyse auf die Formeln von Azoxydinitrobenzoësäure und Azoxy-trihydroxybenzoësäure stimmt. Diese Namen drücken übrigens nur das Ergebniss der Analyse aus, während die Constitution nicht direct bestimmt werden konnte.

Die Bildung der letzteren, hoch hydroxylierten Säure ist leicht zu erklären. Wie sonst bei der Reduction der Nitrokörper zu Azokörpern mittels alkoholischem Alkali der anwesende Alkohol oxydirt wird (zu Essigsäure und Oxalsäure), so wird hier bei Abwesenheit von Alkohol, in der alkalischen Lösung ein Theil der angewandten Substanz selbst oxydirt. Dies ist ohne Zweifel die Ursache des Entstehens der hoch hydroxylierten Azoxybenzoësäure¹⁾.

Nachdem die vorliegende Arbeit bereits beendet war, erschien die Abhandlung von Lobry de Bruyn, (Rec. trav. chim. Pays Bas 14, 89 ff), auf deren interessanten Inhalt ich mich begnüge, hier kurz hinzuweisen. Die Existenz der von V. Meyer angenommenen Salze von hoch nitrirten Benzolderivaten, wie z. B. Trinitrobenzol, ist von L. de Bruyn nun — durch Isolirung derselben — mit Sicherheit nachgewiesen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Die Zusammensetzung der »Azoxygallussäure« weicht nur wenig ab von derjenigen der 1.3.5-Nitro-Oxybenzoësäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Azoxygallussäure	Nitrooxybenzoësäure
C 43.98	C 45.95
H 2.62	H 2.73
N 7.58	N 7.64.

Dass indessen die letztere nicht vorliegt, wie man nach den Arbeiten von L. de Bruyn vermuthen könnte, beweisen die Eigenschaften beider Säuren, welche folgende sind: Die Azoxygallussäure ist ein gelber amorpher Körper, leicht in kaltem Wasser löslich; die alkalischen Lösungen sind fuchsinroth gefärbt. Die 1.3.5-Nitroxybenzoësäure ist ein gut krystallisirter, weisser Körper, Schmp. 167°, schwer in kaltem Wasser löslich; die alkoholischen Salze sind hellgelb gefärbt (Griess Ber. 20, 407).