

**834. E. I. Orloff: Nitrieren von Xylol mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.85—1.29) in Gegenwart von Quecksilber.**

[Aus d. Technolog. Institut in Charkow, Rußland.]

(Eingegangen am 9. August 1926.)

Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde ein technisches Xylol mit einem Gehalt von über 60% an *m*-Xylol verwendet; der Rest bestand aus *o*- und *p*-Xylol, Äthyl-benzol und anderen Kohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, das beim Nitrieren von Xylolen sowohl mit konz. Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure als auch mit verd. Salpetersäure das *o*- und *p*-Xylol völlig oxydiert werden und keine Nitroverbindungen ergeben. Nur das beständigere *m*-Xylol wird nitriert, zum größeren Teil wie aus den Ausbeuten an Nitroprodukten ersichtlich ist, allerdings ebenfalls oxydiert.

**Beschreibung der Versuche.**

Das Xylol wurde in Gegenwart von 2% Quecksilber mit verd. Salpetersäure (von 45—50%) in einem Kolben mit Rückflußkühler ca. 6 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen des Kolben-Inhaltes hatten sich zahlreiche gelbe Krystalle auf dem Boden des Kolbens ausgeschieden, zugleich aber auch runde Teilchen eines mehr orange gefärbten Stoffes, welche durch den flüssigen Teil miteinander verbunden erschienen. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt stellte sich nach dem Filtrieren und Abspülen mit Wasser auf 168—171%, nach dem Trocknen an der Luft und bei 40° auf 100% des verbrauchten Xylols. Dieselben Ergebnisse in Bezug auf Menge und Aussehen der Stoffe wurden beim Verarbeiten von reinem *m*-Xylol erzielt. In der gelb gefärbten, von den Krystallen und den orange gefärbten Körnern abfiltrierten Salpetersäure blieben bei Anwendung von 20—24 g Xylol und 122—130 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.35—1.29 noch 1.5—5 g Nitroverbindungen gelöst, welche durch Ausäthern gewonnen werden konnten. Die Ausbeuten weisen darauf hin, daß es vorteilhafter ist, mit dem über 60% des *m*-Isomeren enthaltendem technischen Xylol, als mit reinem *m*-Xylol zu arbeiten.

Das Produkt der Nitrierung wurde unter 3—4-maligem Zufügen von Wasser mit Dampf destilliert; hierbei gingen gewisse Mengen eines nach Nitro-benzol riechenden Öles mit über, das sich als gelbe Schicht aus der Wasser-Lösung heraushob; auch nach 4-maliger Destillation verflüchtigte sich noch eine gewisse Menge dieses Öles. Die in dem Kolben zurückgebliebenen Nitroverbindungen erstarrten beim Abkühlen zu gelben Krystallen, neben welchen orange gefärbte Körner zu erkennen waren. Die Krystalle ließen sich von den Körnern auf dem Filter leicht trennen, weil die letzteren schwerer als die ersteren sind. Die gelben Krystalle, die nach dem Trocknen ca. 33% der ursprünglichen Nitroverbindung entsprechen, sind beim Erwärmen in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol und Xylol löslich; aus der Lösung in Xylol krystallisieren sie in Form aus einigen Krystallzentren herauswachsender Nadeln aus. Die orange gefärbten Körner ergaben nach dem Kochen mit verd. Salzsäure beim nachträglichen Abkühlen ein analoges Bild durchsichtiger, nadelförmiger, aus Krystallzentren herauswachsender Nadeln, welche im Wasser schon mit bloßem Auge gut sichtbar sind. Dies stimmt mit der Tautometrie-Theorie von Hantzsch und Gorke voll-

kommen überein. Die gelben Krystalle verändern beim Trocknen ( $40-50^{\circ}$ ) ihre Farbe, verlieren an Helligkeit und werden blasser.

Die Wasser-Lösung der gelben Krystalle kann mit Lauge titriert werden. So wurden für eine Einwage von 0.1068 g 7.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht; das Ende der Titration ist mit Phenol-phthalein jedoch nicht besonders scharf zu beobachten.

Zur Bestimmung des in Form der Nitrogruppe vorhandenen Stickstoffs wurden 0.2 g der gelben Krystalle mit  $\text{SnCl}_2$  in salzsaurer Lösung reduziert, das Reduktionsprodukt eingedampft und dann nach Kjeldahl weiterbehandelt; hierbei wurden 7.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl verbraucht, die 7.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NH}_3$  entsprechen. Hieraus folgt, daß die Zusammensetzung des Nitroproduktes (der gelben Krystalle) entweder  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{H})_2$  (Mol.-Gew. 259) entspricht. Die weitere Untersuchung weist jedoch auf die zweite Formel hin.

Bei der Titration von 0.1038 g Nitroverbindung (gelbe Krystalle) mit Lauge wurden 7.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht; bei einem Mol.-Gew. von 263 müßten auf die obige Einwage 7.9 ccm, bei einem Mol.-Gew. von 259 aber 8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht werden. Wie erwähnt, verläuft nun die Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH nicht glatt, weil die Eigenfarbe der Lösung bei Verwendung von Phenol-phthalein den Übergang von gelb zu rosa nicht genau bestimmbar macht.

Es wurde deshalb eine Reduktion der gelben Krystalle in Salzsäure-Lösung mittels metallischen Zinks versucht. Nach Beendigung der Reduktion wurde das Zink mit Soda als Carbonat gefällt und dann nach Zufügen eines Überschusses an Soda der Niederschlag zwecks Lösung des Na-Salzes der gleichzeitig vorhandenen zweibasischen Aminosäure erwärmt. Das Auslaugen mit Soda wurde 4-mal wiederholt, das gelbe Filtrat jedes Mal für sich gesammelt und bis zur völligen Trockne eingedampft. Das so erhaltene Pulver wurde sorgfältig getrocknet, zu Staub verrieben und mit Alkohol extrahiert, die Alkohol-Lösung eingedampft, der Rest des gelben Pulvers in Wasser gelöst und auch die Wasser-Lösung eingedampft. Das trockne Pulver wurde dann nochmals mit Alkohol extrahiert, der gelbe Abdampf-Rückstand völlig getrocknet und durch Verglühen auf seinen Gehalt an  $\text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$  analysiert. Eine Einwage von 0.565 g ergab so nach dem Ausglühen einen Rückstand von 0.365 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , d. h. 64.6% des ursprünglichen Gewichts, eine Einwage von 0.428 g analog 0.271 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder 63.3%. Ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{C}_6(\text{OH})(\text{ONa})_2(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{Na})_2$  (Mol.-Gew. 317) sollte beim Ausglühen 66.3% Soda ergeben; die geringe Differenz gegenüber dem erhaltenen Wert von durchschnittlich 64% ist wohl durch hygroskopische Feuchtigkeit oder einen Alkoholgehalt des Salzpulvers zu erklären. Die Stickstoff-Bestimmung nach Dumas lieferte 4.6% (theoretisch 4.41%). Das erhaltene Produkt entspricht also der oben erwähnten Formel mit dem Mol.-Gew. 317.

Bei der Diazotierung dieses Salzes in Gegenwart von Schwefelsäure unter Erwärmen bildet sich ein Körper, welcher nach dem Behandeln mit Soda, Trocknen und Auslaugen mit Alkohol ein dunkelgelbes Salz vom Mol.-Gew. 313 und der Zusammensetzung  $\text{C}_6(\text{OH})_3(\text{ONa})(\text{CO}_2\text{Na})_2$  darstellt. 0.55 g dieses Niederschlages hinterließen beim Ausglühen 0.287 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , die 0.1245 g Natrium entsprechen; theoretisch waren 0.1212 g zu erwarten.

Bei Versuchen, aus dem Salz mittels Mineralsäuren die freie Säure abzuschneiden, wurde eine krystallinische Säure erhalten, die sich an der Luft unter Schwärzung rasch oxydierte und wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysiert werden konnte.

Wird das Salz  $\text{C}_6(\text{OH})(\text{ONa})_2(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{Na})_2$  in Gegenwart von Essigsäure diazotiert, so ergibt es mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol einen schön blaustichig roten Farbstoff, während der analoge *p*-Nitranilin-Farbstoff rein rot erscheint.

Mit einer alkalischen  $\beta$ -Naphthol-Lösung getränkte Baumwolle färbt sich beim Passieren durch eine Lösung des Salzes  $\text{C}_6(\text{OH})(\text{ONa})_2(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{Na})_2$  in Gegenwart von

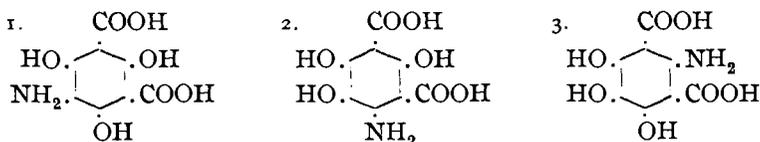
Essigsäure orange. Infolge des Vorhandenseins von 2 Carboxyl- und 3 Hydroxylgruppen in einem Ring und einer Hydroxylgruppe in dem anderen Bestandteil ( $\beta$ -Naphthol) ist der sich bildende Azofarbstoff auf Baumwolle gegen Alkalien nicht beständig, sondern geht beim Kochen mit Soda vom Gewebe teilweise in die Lösung über.

Es wurde eine alkalische Lösung dieses Farbstoffes hergestellt und etwas Ätznatron zugefügt, in welchem sich der Farbstoff völlig löste. Dann wurde Baumwolle, die mit einer in Gegenwart von Salzsäure diazotierten Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin oder Benzidin durchtränkt war, durch die alkalische Lösung des Azofarbstoffs passiert. In beiden Fällen färbte sich das Gewebe bordeauxrot, wobei das  $\alpha$ -Naphthylamin einen Stich ins blaue, das Benzidin einen Stich ins braune erzeugte.

Die Anwesenheit von 3 Hydroxyl- und 2 Carboxylgruppen in der Ausgangs-Nitroverbindung erklärt, warum beim Nitrieren von *m*-Xylol mit verd. Salpetersäure und Quecksilber-Katalysator die Ausbeuten an Nitroverbindungen nur 100% oder 125% vom Ausgangsprodukt und nicht mehr betragen, wie es theoretisch zu erwarten wäre, denn eine Nitroverbindung von dieser Zusammensetzung muß, unter Sprengung des Benzolringes, sehr schnell zu Kohlensäure oxydiert werden.

Das Reduktionsprodukt der weiter oben mehrfach erwähnten orange gefärbten Körner ähnelt dem Reduktionsprodukt der gelben Nitroverbindung.

Zum Schluß noch ein paar Worte über den wahrscheinlichen Aufbau der Nitroverbindung  $C_6(OH)_3(NO_2)(CO_2H)_2$  und der Amino-trioxybenzol-dicarbonensäure  $C_6(OH)_3(NH_2)(CO_2H)_2$ : Obwohl diese Säure 3 Hydroxylgruppen enthält, reduziert sie Silberverbindungen in alkalischer (z. B. ammoniakalischer) Lösung nicht. Dieses Verhalten ließe sich mit einer der folgenden drei Formeln in Einklang bringen:



In der ersten dieser Formeln haben die drei Hydroxylgruppen dieselbe Stellung wie im Phloroglucin; dieser Umstand macht es allerdings auf den ersten Blick unverständlich, warum die Aminogruppe, welche sich zu einer der Hydroxylgruppen in *para*-Stellung befindet, keine reduzierenden Eigenschaften aufweist. Demgegenüber ist aber zu bedenken, daß durch die den Carboxylgruppen nächststehenden sauren Hydroxylgruppen der Wasserstoff der Hydroxylgruppen 2, 4 und 6 leicht durch Basen ersetzbar wird, weshalb sich die Amino- und die Hydroxylgruppe 2 nicht zu Chinonimid oxydieren. Das Hexaoxybenzol,  $C_6(OH)_6$ , in welchem alle Wasserstoffatome durch Metall (z. B. Kalium) ersetzbar sind, besitzt bekanntlich ebenfalls keine reduzierenden Eigenschaften. Die zweite und dritte der obigen Strukturformeln sind zu verwerfen, weil bei solchen Gruppierungen von Hydroxyl- bzw. von Hydroxyl- und Aminogruppen die Verbindung reduzierend wirken müßte, was aber, wie erwähnt, nicht beobachtet werden konnte.

Charkow, Technologisches Institut, 19. Juli 1926.