

### 13. Johann Nevole: Einige neue Salze und Ester der 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure und der 5-Nitro-4-oxy-3-amino-benzoesäure.

(Aus Brünn eingegangen am 20. November 1943.)

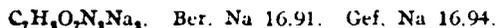
Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden zur Gewinnung von Farbstoffen ausgeführt, wozu die leichte Zugänglichkeit der 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure einen gewissen Anreiz bot. Größeren technischen Farbstoff-Wert besitzen die erhaltenen Verbindungen wohl nicht, doch ist es möglich, aus den Estern der 3-Nitro-4-oxy-5-amino-benzoesäure durch Diazotierung und Kupplung mit geeigneten Komponenten Azofarbstoffe zu erhalten. Als Ausgangsmaterial dient dabei die *p*-Oxy-benzoesäure, die bei mäßiger Temperatur nitriert wird<sup>1)</sup>.

Die 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure ist in reinem Zustande vollkommen farblos, ähnelt jedoch dem *o*-Nitro-phenol, von dem sie sich ableiten läßt, in der Bildung farbiger „chromoisomerer“ Alkalisalze<sup>2)</sup>. In heißem Wasser löst sie sich orangerot und kann aus der Lösung durch Zusatz von 50-proz. Salzsäure wieder in farblosen Krystallen abgeschieden werden. Auch Umkrystallisieren aus Eisessig gibt ein farbloses Produkt<sup>3)</sup>. Der Schmelzpunkt der gelbweißen und farblosen Säure ist derselbe (248—249°).

#### Salze der 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure.

Außer den schon bekannten Kalisalzen<sup>4)</sup> wurden die Natriumsalze hergestellt, am besten durch Behandeln der Säure mit  $n$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Das Natriumsalz krystallisiert in langen, seidenglänzenden Nadeln, die an der Luft langsam in die rote Modifikation übergehen. Das gelbe Salz ist etwas in 96-proz. Alkohol löslich. In Wasser löst sich das rote Salz sehr leicht, das gelbe schwerer.



Ammoniumsalze: Das neutrale Ammoniumsalz existiert nach Morgenstern<sup>1)</sup> (keine Analysen) in zwei Modifikationen. Die rote entsteht über 80°, die gelbe unter 60°.

Darstellung durch Neutralisieren mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Beim Einleiten von Ammoniak in eine heiße alkohol. Lösung der Dinitrooxybenzoesäure fällt gleich das rote Salz aus, während eine kalte Lösung das reine gelbe Salz gibt. Beim Eindampfen einer ammoniakal. Lösung erhält man an den Rändern der Schale das rote, im Inneren das gelbe Salz in langen seidenglänzenden Nadeln. Neutralisieren mit Ammoniumcarbonat gibt die gleichen Ergebnisse. Das gelbe Salz krystallisiert mit und ohne Krystallwasser.

Gelbes Salz: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. 21.37 N (Gesamtstickstoff). Gef. N 21.76.

Ber. N 9.38 (aus den Ammoniumgruppen). Gef. N 9.48 (mit  $n/10$ -KOH).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (lufttrocknes Salz). Ber. H<sub>2</sub>O 12.08. Gef. H<sub>2</sub>O 12.16.

Rotes Salz: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> +  $1/2$ H<sub>2</sub>O. Ber. N 20.66, H<sub>2</sub>O 3.31. Gef. N 20.55, H<sub>2</sub>O 3.12.

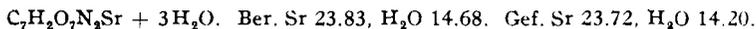
Die Ammoniumsalze zerfallen beim Erhitzen auf 150° glatt in die Säure und Ammoniak.

<sup>1)</sup> O. Morgenstern, *Monatsh. Chem.* **81**, 285 [1910], hat als Nitrierungstemp. 20° angegeben. Man erhält ein noch reineres Produkt, wenn man die Temperatur nicht über 2° steigen läßt. <sup>2)</sup> Hantzsch, *B.* **40**, 330 [1907].

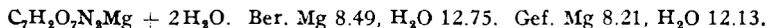
<sup>3)</sup> Vergl. A. Stepanow, *A.* **878**, 218 [1910]; W. Markwald, *B.* **88**, 1128 [1900].

<sup>4)</sup> In der Literatur sind bloß die Kalisalze angeführt.

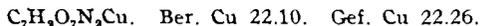
Strontiumsalz: Durch Neutralisieren der Dinitrooxybenzoesäure mit Strontiumcarbonat. Scheidet sich in kleinen harten, krystallwasserhaltigen Schüppchen aus. Das Krystallwasser läßt sich ähnlich wie beim Bariumsalz erst durch mehrstdg. Erhitzen bei 150° bestimmen<sup>5)</sup>.



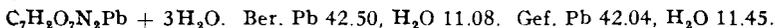
In gleicher Weise wurde das Magnesiumsalz dargestellt. Krystallisiert mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O. In Wasser schwer löslich, in der Hitze zersetzlich



Das Kupfersalz läßt sich in keiner Weise aus dem Carbonat oder Hydroxyd des Kupfers herstellen, jedoch leicht durch Umsetzung von Natriumsalz der Dinitrooxybenzoesäure mit reinem Kupferacetat. Für 2 g Natriumsalz ist 1 g Acetat nötig. Aus der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung fällt das dinitrooxybenzoesaure Kupfer in kleinen giftgrünen Nadeln aus. Vorsichtig auf 110° erhitzt, fängt es an sich zu zersetzen. Rasch erhitzt, detoniert es heftig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Kupferhydroxyd und Dinitrooxybenzoesäure unter Gelbfärbung. Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung von Kupfersulfat.



Das Bleisalz läßt sich mittels des Acetats leicht herstellen (2 g Natriumsalz + 2.4 g neutrales Bleiacetat). Lange, feine, orangefarbene Nadeln. In Wasser unlöslich, kochendes Wasser zersetzt das Salz. Rasch erhitzt, zersetzt es sich unter heftiger Detonation. Vorsichtig im Kölbchen erhitzt, gibt es Krystallwasser ab.

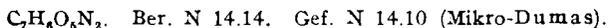


#### 5-Nitro-4-oxy-3-amino-benzoesäure.

Diese Säure ist in der Literatur erwähnt, jedoch ohne Angaben über Darstellung und Eigenschaften<sup>6)</sup>. Sie läßt sich durch Reduzieren der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure mit alkohol. Schwefelammonium oder einer alkohol. Zinnchlorürlösung herstellen. Zinnchlorür in salzsaurer Lösung führt zur 4-Oxy-3.5-diamino-benzoesäure.

5 g Dinitrooxybenzoesäure werden in 100 g Alkohol und 40 g Wasser bei 60° gelöst und mit so viel Ammoniak versetzt, daß das Ammoniumsalz in Lösung entsteht. Diese Lösung erhitzt man mit einem Überschuß von frisch bereitetem farblosen Schwefelammonium im Wasserbade, bis sich mit Salzsäure in der Kälte kein nennenswerter Niederschlag bildet, da sonst noch unreduzierte Säure vorhanden ist. Die Lösung wird filtriert und mit wenigen Tropfen Salzsäure (1:3) oder Essigsäure versetzt, hierauf filtriert und mit feiner Tierkohle gekocht. Die nach dem Filtrieren rotbraune Flüssigkeit wird im Vak. eingedampft.

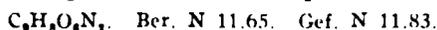
Die wäbr. Lösung ohne Zusatz von Säuren zersetzt sich leicht. Die Säure bildet lange, feine, rotbraune Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, leicht in Alkohol, Essigsäure. Schmp., wenn rein, 237°, ohne Zersetzung. Gibt mit Säuren Salze.



<sup>5)</sup> A. 163, 1 [1872].

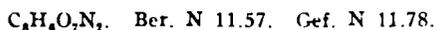
<sup>6)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 151 332, C. 1904 I, 1506; Dtsch. Reichs-Pat. 172 983, C. 1906 II, 986; Beilsteins Handb. d. org. Chemie, Bd. 14, S. 599. Sämtliche N-Bestimmungen machte Ing. Dr. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

*N*-Acetyl-Derivat: Wird durch kurzes Kochen von Nitrooxyamino-benzoessäure in wenig Eisessig mit Essigsäureanhydrid erhalten. Aus Eisessig oder Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. bei 243°.

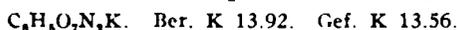


Ester der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoessäure.

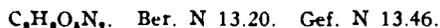
Der schon bekannte Methylester wurde nicht nach Reverdin<sup>7)</sup>, sondern direkt aus der Säure mit Schwefelsäure hergestellt. Man fügt zu einer methyllalkohol. Lösung nach und nach 25% konz. Schwefelsäure, erwärmt auf 60°, läßt stehen und fällt mit Wasser.



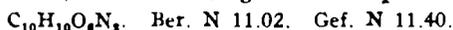
Kalisalz des Methylesters: Durch Eindampfen einer wäbr. Lösung des Dinitrooxybenzoessäuremethylesters mit der ber. Menge Kaliumcarbonat bei möglichst niedriger Temperatur. Kleine gelbe Nadeln.



Methylester der 5-Nitro-4-oxy-3-amino-benzoessäure: Man erwärmt den Methylester in Äthylalkohol mit wenig farblosem Schwefelammonium im Wasserbade, dampft ein und fällt mit Wasser. Die Amino-Verbindung krystallisiert in kleinen dunkelroten Nadeln. Schmp. aus Alkohol 149°. Nicht löslich in kaltem Wasser, etwas in heißem, leicht in Alkohol und Essigsäure, Äther und Benzol.



*N*-Acetyl-Verbindung des Nitroaminoesters: Man kocht den Aminoester mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid und fällt mit Wasser. Gelbliche, feine Nadeln, löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure. Schmp. 170°.



Äthylester der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoessäure.

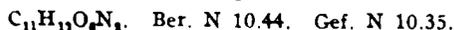
Salkowski stellte diesen Ester durch Behandeln der Säure mit Alkohol in Ggw. von Chlorwasserstoff dar. Vorteilhafter ist die Darstellung in Ggw. von Schwefelsäure. Man löst 2 g Dinitrooxybenzoessäure in einem Überschuß von Äthylalkohol (100 g) auf, fügt unter Kühlung das 10-fache Gewicht (20 g) konz. Schwefelsäure hinzu, erwärmt auf 60°, läßt stehen und fällt Wasser.



5-Nitro-4-oxy-3-amino-benzoessäureäthylester: Darstellung Durch Reduktion des Äthylesters mit farblosem Schwefelammonium. Kleine, Dunkelrote, sehr charakteristische Kreuzchen, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol und Äther löslich sind<sup>8)</sup>. Schmp. 121°.



*N*-Acetyl-Verbindung des Nitroaminoesters: Durch Kochen der Amino-Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Fällen mit Wasser. Gelbliche Nadeln, etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure, Äther.



<sup>7)</sup> Reverdin, Bull. Soc. chim. France [4] 8, 592 [1908]; C 1908, II 159.

<sup>8)</sup> Reverdin gibt 115° an.

<sup>9)</sup> Diazotiert man den Ester in salzsaurer Lösung und kuppelt in alkal. Lösung mit  $\beta$ -Naphthol, so erhält man einen wasserlös. violetten Farbstoff.

Propylester der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure.

Man leitet in die Lösung von 1 g Säure in 50 ccm *n*-Propylalkohol, Sdp. 97°, bei 80° HCl ein, erwärmt die chlorwasserstoffsäure Lösung kurz auf 100°, destilliert den überschüss. Propylalkohol ab, engt die Lösung ein und versetzt mit Äthylalkohol. Durch Wasser wird der unreine Ester gefällt. Aus kochendem Wasser oder Äthylalkohol haarfeine, blaßgelbliche Nadeln vom Schmp. 46°. Wird an der Luft leicht gelb.

$C_{10}H_{10}O_7N_2$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.28.

5-Nitro-4-oxy-3-amino-benzoesäurepropylester: Der Propylester läßt sich wie die vorangehenden reduzieren. Dunkelrote kleine, prismatische Nadeln, in Wasser unlöslich. Schmp. 91°.

$C_{10}H_{11}O_6N_3$ . Ber. N 11.66. Gef. N 11.63 (Mikro-Dumas).

*N*-Acetyl-Verbindung des Nitroaminoesters: Unlöslich in Wasser, umkrystallisierbar aus Essigsäure oder Äthylalkohol. Schmp. 114°.

$C_{13}H_{14}O_6N_2$ . Ber. N 9.93. Gef. N 9.7.

Butylester der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure.

Man löst 1 g Dinitrooxybenzoesäure in 50 ccm *n*-Butylalkohol (Sdp. 117°) im lebhaft siedenden Wasserbade auf und leitet HCl ein, dampft nach Zusatz von Äthylalkohol ein und fällt mit Wasser unter Umrühren und Kühlen. Aus Äthylalkohol haarfeine Nadeln vom Schmp. 59°.

$C_{11}H_{12}O_7N_2$ . Ber. N 9.86. Gef. N 9.97.

5-Nitro-4-oxy-3-amino-benzoesäurebutylester: Durch Reduktion aus der vorangehenden Verbindung erhalten. Braune Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 88°.

$C_{11}H_{14}O_6N_3$ . Ber. N 11.02. Gef. N 10.97.

*N*-Acetyl-Verbindung des Nitroaminoesters: Glänzende, feine, blaßgelbe Nadeln. Schmp. 126°.

$C_{13}H_{16}O_6N_2$ . Ber. N 9.45. Gef. N 8.75.

Diazotierungen.

Sowohl die Nitraminsäure als auch ihre Ester lassen sich diazotieren. Man löst die Ausgangsprodukte in verd. Salzsäure (1:1) und diazotiert bei niedriger Temperatur mit der ber. Menge einer 25-proz. Natriumnitritlösung

Der Methylester gibt diazotiert<sup>10)</sup> und mit Phenol gekuppelt einen dunkelroten Farbstoff. Kleine büschelförmige Nadeln. In Säuren unlöslich löslich in kochendem Wasser, Laugen und Alkohol.

$C_8H_8NO_5.N:N.C_6H_5O$ . Ber. N 13.24 Gef. N 13.17 (Mikro-Dumas)

Diazotiert man die Nitraminsäure und kuppelt mit Phenol, so erhält man einen roten Farbstoff. Aus Alkohol feine Nadeln Löslichkeit wie oben.

$C_7H_8NO_5.N:N.C_6H_5O$ . Ber. N 13.86. Gef. N 13.74 (Mikro Dumasover)

<sup>10)</sup> Diazotiert man in schwach saurer Lösung, so kuppelt die Diazoverbindung mit dem Methylaminoester selbst. Feine, gelbe Nadeln aus beiBena wasser