

Lösung entstanden, die man in 150 ccm Eiswasser eintrug. Hierbei schied sich sofort ein krist. Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und in heißem Alkohol gelöst wurde. Auf Zugabe von Wasser fielen derbe, schief-abgeschnittene Blättchen aus (Ausb. 55–65% d.Th.). Nach wiederholtem Umfällen aus Alkohol-Wasser schmilzt die Substanz bei 121°. Sie ist in Alkohol, Chloroform und Äther leicht löslich.

$[\alpha]_D^{20} : + 154^\circ$ ($c = 1.0$ in Chloroform)

$C_{24}H_{27}O_{10}NS$ (521.5) Ber. C 55.27 H 5.22 N 2.69 Gef. C 54.90 H 5.29 N 2.90

2-[*d*-gluco-Pentaoxy-pentyl]-4-phenyl-thiazol (II): 3 g 2-[*d*-gluco-Pentaacetyl-pentyl]-4-phenyl-thiazol wurden in 50 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und mit 15 ccm *n*/10 Natriummethylat etwa 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 20 ccm absol. Methanol, wobei ein krist. Niederschlag ausfiel. Ausb. 1.1 g (61% d.Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absol. Alkohol erhielt man farblose Nadelbüschel, die bei 162° schmolzen. Die Substanz ist in Pyridin löslich, schwerer in Wasser und Methanol.

$[\alpha]_D^{20} : + 96^\circ$ ($c = 1.0$ in Pyridin)

$C_{14}H_{17}O_5NS$ (311.3) Ber. C 54.01 H 5.50 N 4.50 S 10.30 Gef. C 54.03 H 5.55 N 4.60 S 10.23

12. Hans Brockmann und Ernst Meyer: Über den Säurecharakter aromatischer Nitroverbindungen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 6. November 1953)

Di- und Trinitro-benzolderivate lassen sich in Äthylendiamin als mehrbasige Säuren potentiometrisch titrieren. Sie verhalten sich in diesem Lösungsmittel wie organische Antibasen (Lewis-Säuren). Wegen der beim Titrieren auftretenden Farbumschläge eignen sich die Nitroverbindungen als Indikatoren für die Alkalimetrie in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln.

Bei der potentiometrischen Titration von Pikrinsäure mit Natriumcolaminat in Äthylendiamin erfolgt der Potentialsprung, wie wir kürzlich fanden¹⁾, erst nach Verbrauch von drei Äquiv. Base (Abbild. 1). Daß der unerwartete Mehrverbrauch von zwei Äquiv. Colaminat auf eine Acidität der beiden Kern-Wasserstoffatome zurückzuführen ist, wie sie einst V. Meyer²⁾ angenommen hat, war nach den Befunden von Lobry de Bruyn³⁾, der diese Atome nicht durch Natrium ersetzen konnte, von vorneherein unwahrscheinlich und hat sich eindeutig widerlegen lassen. 2.4.6-Trinitro-*m*-kresol, dessen Kern nur ein Wasserstoffatom trägt, sowie 2.4.6-Trinitro-phenetol (II) mit zwei Kern-Wasserstoffatomen verbrauchen nämlich drei Äquiv. Base, d.h. beide ein Äquiv. mehr, als der Zahl der am Ring stehenden Wasserstoffatome entspricht. Der anomale Basenverbrauch unserer Verbindungen muß also andere Gründe haben.

I. Aromatische Nitroverbindungen als Antibasen

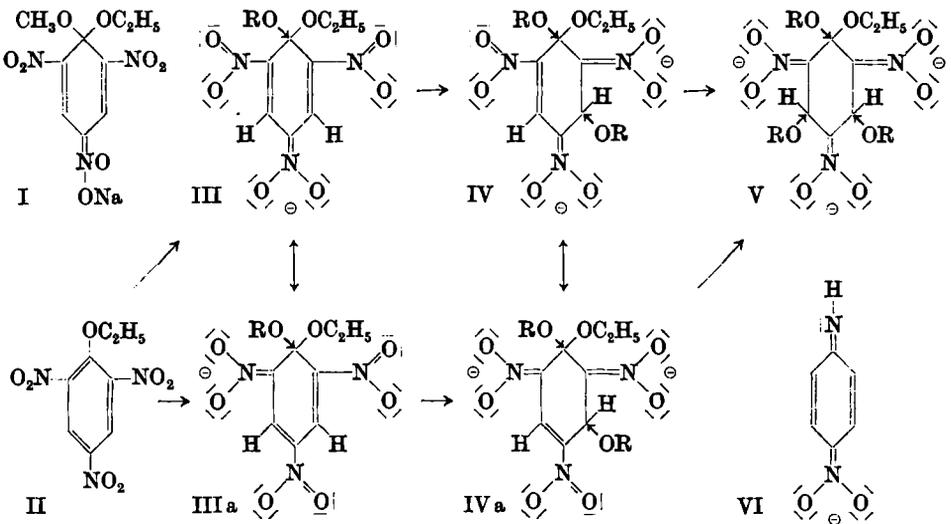
Eine befriedigende Erklärung für unsere Beobachtungen ergibt sich auf Grund älterer Befunde über die Reaktion von Trinitrobenzolderivaten mit Alkali und Alkalialkoholaten.

¹⁾ H. Brockmann u. E. Meyer, *Naturwissenschaften* **40**, 242 [1953].

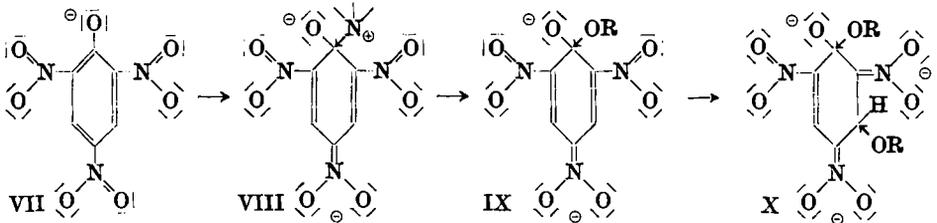
²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 3153 [1894].

³⁾ *Recueil Trav. chim. Pays Bas* **14**, 89 [1895].

Schon P. Hepp⁴⁾, der als erster 1.3.5-Trinitro-benzol darstellte, fand, daß es von Alkali mit roter Farbe gelöst wird, und ebenso ist lange bekannt, daß sich 1 Mol. Alkalialkoholat unter Bildung roter, kristallisierter Salze an 1.3.5-Trinitro-benzol, 2.4.6-Trinitro-toluol und 2.4.6-Trinitro-phenetol (II) anlagert. Die Konstitution dieser Salze ist von J. Meisenheimer⁵⁾ aufgeklärt worden, der für die rote, aus 1 Mol. II und 1 Mol. Natriummethylat entstehende Verbindung die Formel I bewiesen hat. Den heutigen Anschauungen nach ist die Entstehung von I auf den Elektronenzug der Nitrogruppen zurückzuführen, der die Elektronendichte an C¹, C³ und C⁵ verringert. Das ermöglicht starken Basen, sich nucleophil an diese positivierten Stellen anzulagern, wobei, wie Meisenheimer bewiesen hat, C¹ bevorzugt wird; offenbar deswegen, weil die dabei entstehende Verbindung III die größte Resonanzsymmetrie und damit den kleinsten Energieinhalt hat.



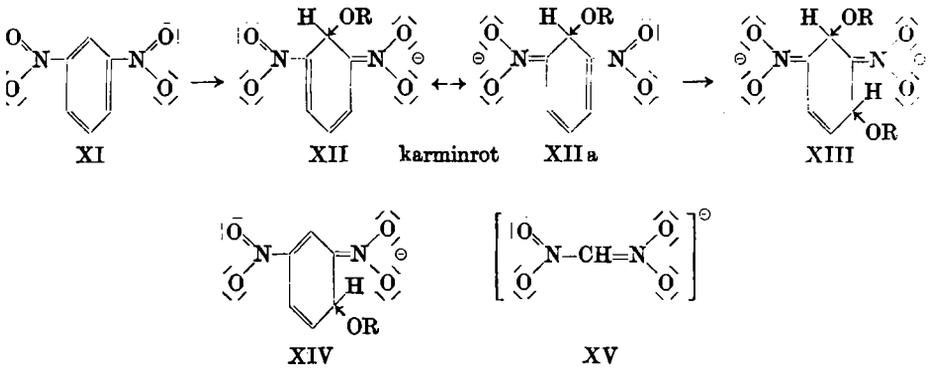
Nimmt man an, daß III in analoger Weise zwei weitere Alkoholat-Anionen unter Bildung von IV und V anlagert, so wird verständlich, daß II in Äthylen-diamin insgesamt drei Äquiv. Base verbraucht. Dementsprechend läßt sich der Verbrauch von drei Äquiv. Base bei der Pikrinsäure und dem Trinitro-m-kresol im Sinne der Formeln VII bis X erklären.



⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 215, 345 [1882].

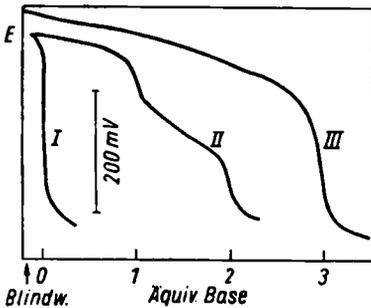
⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 323, 219 [1902].

Bereits zwei Nitrogruppen genügen, um in Äthylendiamin den Benzolring zur Anlagerung von Alkoholat-Anionen zu befähigen. Wie aus seiner Titrationskurve (Abbild. 1, II) hervorgeht, reagiert *m*-Dinitro-benzol wie eine zwei-basige Säure, wobei, wie unten gezeigt wird, die Reaktion im Sinne der Formeln XI–XIII verläuft.

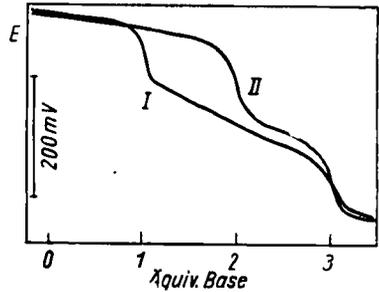


Nitrobenzol (Abbild. 1, I) läßt sich in Äthylendiamin nicht mehr als Säure titrieren. Die bei starkem Basenüberschuß auftretende Gelbfärbung deutet jedoch auf gewisse Antibasen-Eigenschaften hin.

Alle diese nucleophilen Anlagerungsreaktionen sind umkehrbar. Durch Säuren (auch Kohlendioxyd und Wasser) werden die Reaktionsprodukte sofort unter Rückbildung der ursprünglichen Nitroverbindungen gespalten.



Abbild. 1. Titration in Äthylendiamin, I Nitrobenzol, II *m*-Dinitro-benzol, III Pikrinsäure



Abbild. 2. I 2,4,6-Trinitro-*m*-kresol, II 2,4,6-Trinitro-phenetol

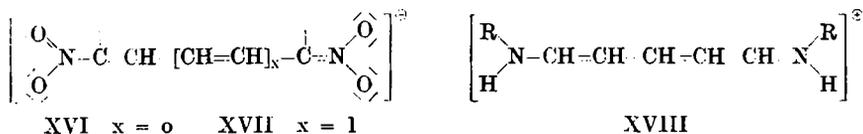
Die Reaktionsfähigkeit der δ^+ -C-Atome äußert sich nicht nur gegenüber Alkoholat-Anionen. Auch schwächere Basen, wie Amine und sogar Alkohole und Dioxan können sich, wie G. Briegleb und G. Angerer⁶⁾ kürzlich gezeigt haben, mit ihren einsamen Elektronenpaaren an Stellen verringerter Elektronendichte anlagern, wobei „Resonanzkomplexe vom Typus einer Basen-Antibasenwirkung“ entstehen. Sie sind durch eine langwellige Absorptionsbande charakterisiert und können im Falle des Pikrat-Anions nach VIII formuliert werden.

⁶⁾ Angew. Chem. 64, 685 [1952]; Naturwissenschaften 40, 107 [1953].

Bemerkenswert ist, daß sich die acidifizierende Wirkung der Nitrogruppen am Benzolring anders auswirkt als bei aliphatischen Verbindungen. In der aliphatischen Reihe hat der Elektronenzug der Nitrogruppe und die dadurch hervorgerufene Verringerung der Elektronendichte am benachbarten C-Atom das Abdissoziieren eines Protons zur Folge; aliphatische Nitroverbindungen sind Brönsted-Säuren. Die aromatischen Nitroverbindungen dagegen verhalten sich wie Lewis-Säuren (Antibasen). Bei ihnen führt die Verringerung der Elektronendichte nicht zur Abspaltung eines Protons, sondern beim Umsetzen mit Basen, wie den Alkoholat-Anionen, lagern sich diese mit einem einsamen Elektronenpaar nucleophil an die stickstoff-freien δ^+ -C-Atome an. Die Titrationskurve erlaubt gewisse Aussagen über die „Säurestärke“ dieser Antibasen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die „ p_K -Werte“ innerhalb gewisser Grenzen von der Natur der Base abhängen.

Die Formeln II–V und VII–XIII geben eine befriedigende Erklärung für die beim Titrieren auftretenden Farbumschläge der Nitroverbindungen, deren Ursache beim *m*-Dinitro-benzol (XI) am leichtesten erkennbar ist. Die Anlagerung des Alkoholat-Anions erfolgt hier im Sinne der Formel XII bzw. XIIa und nicht nach XIV, weil XII die größere Resonanzsymmetrie aufweist und daher energieärmer ist als XIV.

XII ist ein resonanzsymmetrisches Anion, das seine rote Farbe dem mesomeren System XVII verdankt. Man kann diese Gruppierung als drittes Glied einer vinylen-homologen Farbstoffreihe auffassen, an deren Anfang das Anion des Dinitro-methans (XV) steht. Das Anion XVII ist das Gegenstück zu



den mesomeren Kationen einfacher Cyaninfarbstoffe vom Typ des Glutacondialdehyd-dianils (XVIII). Anlagerung eines zweiten Alkoholat-Anions an XII zu XIII unterbricht die Konjugation des Systemes XVII und ist daher mit einer starken Farbaufhellung verbunden.

Bei der Titration der Pikrinsäure färbt sich die Lösung während der Zugabe von zwei Äquiv. Base deutlich tiefer, und nach Verbrauch von drei Äquiv. tritt plötzlich eine sehr starke Farbaufhellung ein. Das Pikrat-Anion liegt nach Briegleb und Angerer in Äthylendiamin offenbar als Resonanzkomplex VIII vor. Nimmt man an, daß das zweite Äquiv. Alkoholat in VIII die Base verdrängt, so entsteht die Verbindung IX, die als zweifach geladenes Anion tiefer gefärbt ist als VIII. Ihre Farbe verdankt sie der Kombination von zwei Systemen XVI. Erfolgt die Anlagerung eines weiteren Moleküls Base entsprechend der Formel X, so wird die dabei auftretende Farbaufhellung gut verständlich, denn in X ist die Gruppierung XVI nur einmal enthalten. Zwischen dieser Deutung der Farbumschläge und einer früher gegebenen¹⁾ kann noch nicht entschieden werden.

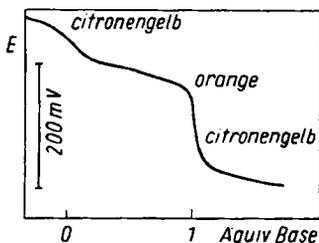
Die Antibasewirkung von Nitroverbindungen in wasserfreien Lösungsmitteln kann auch an basischen Grenzflächen in Erscheinung treten. So werden an Aluminiumoxyd, das mit Alkali vorbehandelt und dann alkalifrei gewaschen ist, die Di- und Trinitro-Derivate von Benzol, Toluol und Xylol aus Benzin mit braunroter Farbe adsorbiert. Aluminiumoxyd, das vorher mit Salzsäure ausgekocht ist, adsorbiert die Verbindungen dagegen als farblose Zonen.

Die Frage, warum sich die Titrationskurven von Pikrinsäure und Trinitro-*m*-kresol so auffällig unterscheiden, kann erst nach Vorliegen eines größeren Versuchsmaterials erörtert werden.

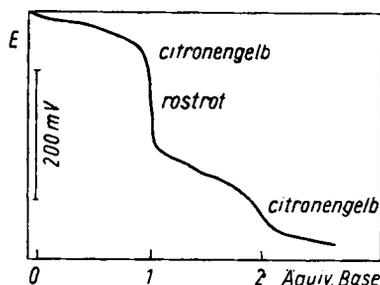
II. Aromatische Nitroverbindungen als Indikatoren

Für das System Äthylendiamin-Natriumcolaminat, mit dem sich noch sehr schwache Aciditäten erfassen lassen, waren zu Beginn unserer Arbeit noch keine Indikatoren bekannt. Wie wir fanden, lassen sich auf Grund der oben beschriebenen Farbumschläge die erwähnten Nitroverbindungen für diesen Zweck verwenden. Besonders brauchbar sind Pikrinsäure und Trinitro-*m*-kresol. Wie aus den Titrationskurven hervorgeht, ist bei Pikrinsäure der zweite, in stark alkalischem Gebiet liegende Umschlag (orangerot-gelb), beim Trinitro-*m*-kresol der erste (bei kleinerem p_H) schärfer definiert und daher auch mit einem deutlicheren Farbwechsel verknüpft. Analog wie Phenolphthalein und Methylorange in Wasser kann man die beiden Verbindungen daher als Indikatoren mit verschiedenem Umschlagsbereich verwenden. Pikrinsäure kann also zur Titration starker und schwacher Säuren dienen. Bei ihr kündigt sich die Nähe des Äquivalenzpunktes durch eine kurz vorher auftretende, durch die Umwandlung VIII \rightarrow IX bedingte Farbvertiefung an, die zugleich den Kontrast des Umschlages erhöht. Abbild. 3 zeigt die Titration von Phenol mit Pikrinsäure als Indikator.

Trinitro-*m*-kresol empfiehlt sich, wenn eine starke neben einer schwachen Säure titriert werden soll. Das Beispiel der Salicylsäure (Abbild. 4) zeigt, daß beim Umschlag gelb-rostrot nur die Carboxy-Gruppe erfaßt wird.



Abbild. 3. Titration von Phenol in Äthylendiamin mit Pikrinsäure als Indikator



Abbild. 4. Titration von Salicylsäure mit Trinitro-*m*-kresol-Indikator

Nach Abschluß unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von J. S. Fritz und R. T. Keen⁷⁾, die bei Titrationen in Äthylendiamin als Indikator *o*- und *p*-Nitranilin verwendeten. Bei diesen beiden Indikatoren kommt der Farbumschlag gelb-rot wohl dadurch zustande, daß aus der Aminogruppe unter Bildung des langwellig absorbierenden Anions

⁷⁾ Analytic. Chem. **25**, 179 [1953].

z. B. VI ein Proton abdissoziiert. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß *m*-Nitroanilin keine Indikatoreigenschaften zeigt⁷⁾. Die Forderung, daß die Acidität des Indikators schwächer sein muß als die der titrierten Säure, wird hier also durch ein Amin erfüllt, dessen Amino-Gruppe durch den nitrierten Benzolring acidifiziert wird, ein Prinzip, das für die Suche nach neuen Indikatoren von Interesse ist.

Beschreibung der Versuche

Alle potentiometrischen Titrationsen wurden in wasserfreiem Äthylendiamin mit 0.1 *n* Natriumcolaminat im Mikromaßstab durchgeführt (Einwaage 3–7 mg). Apparatur und Titrationsverfahren haben wir früher beschrieben⁸⁾.

Titrationen. Nitrobenzol: Der einzige deutlich erkennbare Potentialsprung entsprach dem Blindwert. Trotzdem läßt das Auftreten einer deutlichen Gelbfärbung bei kräftigem Basenüberschuß auf das Vorhandensein einer – freilich nur sehr schwachen – Acidität schließen.

***m*-Dinitro-benzol:** Die Lösung in Äthylendiamin ist rot gefärbt; die Farbe vertiefte sich bis zum Erreichen des ersten Äquivalenzpunktes stark, um sich dann wieder aufzuhellen und am zweiten Äquivalenzpunkt in ein helles Braun überzugehen.

Pikrinsäure: Nach Verbrauch von zwei Äquiv. Base schied sich aus der tief orangefarbenen Lösung ein hellerer, voluminöser Niederschlag ab; nach Zugabe des dritten Äquiv. setzte unter plötzlicher Aufhellung der Lösung ein scharfer Potentialsprung ein.

2.4.6-Trinitro-*m*-kresol zeigte am ersten Wendepunkt (Abbild. 2) seiner Titrationskurve (1 Äquiv. Base) einen scharfen Farbumschlag von Citronengelb nach Rostrot. Ein Niederschlag fiel hier schon während der Zugabe des zweiten Äquiv. Base aus, und am zweiten Wendepunkt (3 Äquiv.) wurde die Farbe eigelb.

2.4.6-Trinitro-phenetol: Aus der tief orangefarbenen Lösung fiel nach Erreichen des ersten Wendepunktes (2 Äquiv. Base) ein Niederschlag aus, dessen Farblosigkeit nach Erreichen des zweiten Potentialsprungs (3 Äquiv.) erkennbar wurde.

Indikatortitrationen: Die Indikatoren wurden in fester Form zugesetzt. Da Pikrinsäure selbst drei Äquiv. Base verbraucht, wurde bei Mikrotitrationen die Indikatormenge möglichst klein gehalten; ein mit bloßem Auge eben noch gut erkennbares Kriställchen (3–5 µg) genügte. Die bei der Blindwertbestimmung und Titerstellung mit Benzoesäure erst kurz vor Erreichen des Endpunktes auftretende Farbvertiefung zeigte sich bei der Titration von Phenol wesentlich früher, was aus der Titrationskurve verständlich wird.

Reagenzien: Nitrobenzol war zweimal i. Vak. destilliert und farblos. *m*-Dinitrobenzol wurde dreimal aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 89.5°. Pikrinsäure: Dreimal aus Alkohol umkristallisierte, schwachgelbliche Blättchen, Schmp. 122°. Trinitro-*m*-kresol und Trinitro-phenetol wurden durch viermaliges Umkristallisieren bis zur Schmelzpunktskonstanz gereinigt. Herstellung der Colaminatlösung und des Äthylendiamins siehe⁸⁾.

8) H. Brockmann u. E. Meyer, Chem. Ber. 86, 1514 [1953].