

## SPEKTROPHOTOMETRISCHE UND CHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER REAKTION VON 2,4,6-TRINITROTOLUOL MIT NATRIUMHYDROXID

F. ČŮTA und E. BERÁNEK

*Institut für analytische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6*

Eingegangen am 16. Mai 1973

Das Maximum bei 445 nm und der isosbestische Punkt bei 262 nm auf den Absorptionskurven des 2,4,6-Trinitrotoluols und 1,3,5-Trinitrobenzols in verdünnten Natriumhydroxidlösungen liegt bei der gleichen Wellenlänge. Die Absorptionskurven beider Nitrosubstanzen in neutraler wäßriger Lösung weisen das Maximum bei 333 und 300 nm auf. Die Kurvenmaxima des Trinitrotoluols bewegen sich mit wachsender Natriumhydroxidkonzentration bathochrom, die Trinitrobenzolmaxima hypsochrom. Aus den Absorptionskurven wurde die erste Dissoziationskonstante des Trinitrotoluols  $(1,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-12}$  berechnet. Wie aus den Ergebnissen der chromatographischen Analyse geschlossen wurde, entstehen bei der Reaktion des Trinitrotoluols mit Natriumhydroxid bei Raumtemperatur hauptsächlich 2,4,6-Trinitrophenol und 3,5-Dinitrophenol.

Das Verhalten des 2,4,6-Trinitrotoluols in alkalischer Lösung wird vom Gesichtspunkt des Zusammenhangs zwischen seiner Reduktion an einer Quecksilbertropfektrode mit den Absorbanzkurven von Perret und Holleck<sup>1</sup> beschrieben, die hier die Übereinstimmung mit dem Verhalten des 1,3,5-Trinitrobenzols<sup>2</sup> feststellten. Von Foster und Fyfe<sup>3</sup> wird gefolgert, daß in der alkalischen 2,4,6-Trinitrotoluollösung zum Unterschied von 1,3,5-Trinitrobenzol durch Einwirkung eines Hydroxid- oder Methoxidions durch Verlust eines Protons aus der Methylgruppe das Carbanion entsteht. Die Übertragung von Protonen wird auch in Additions-Reaktionsverbindungen des 2,4,6-Trinitrotoluols mit Aminen im nichtwäßrigen Medium vorausgesetzt<sup>4</sup>. Im Großteil der Arbeiten wird die Reaktion im nichtwäßrigen Medium mit verschiedenen Elektronendonatoren untersucht<sup>5-7</sup>. 2,4,6-Trinitrotoluol wird auch als azidobasischer Indikator herangezogen<sup>8</sup>.

In unserem Laboratorium wurde die Lichtabsorption des 2,4,6-Trinitrotoluols in 0,001M–5M-NaOH-Lösungen in Zusammenhang mit der Interpretation seiner Eigenschaften als azidobasischer Indikator bei der Reaktion mit anderen als OH<sup>-</sup>-Anionen untersucht.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Verwendete Chemikalien.* 2,4,6-Trinitrotoluol<sup>9</sup>, Smp. 81°C,  $R_F$  0,29 ( $S_1$ ). Für jede Meßserie wurde die Trinitrotoluolvorsatzlösung frisch hergestellt. Essigsäure wurde nach<sup>10</sup> gereinigt, Methanol und Äthanol wurden nach Reinigung mit Jod<sup>11</sup> mittels Magnesiums von Wasser befreit und destilliert. Zweimal destilliertes Wasser wies bei 20°C eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-6}$  Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> auf.

*Apparate und Methoden.* Die Trinitrotoluolzerlegung in Hydroxidlösungen wurde mittels Zeiss-Spektrokolorimeters SPEKOL beobachtet. Die Konzentrationsabhängigkeit wurde mit Hilfe des Zeiss-Spektralphotometers VSU-1 mit Quarzprisma und mit Wolfram- und Wasserstoffentladungsröhre in Quarzküvetten mit einer Wirkungslänge von 0,5, bzw. 1,0 cm gemessen. Die Messung erfolgte im Bereich von 620–200 nm. Die Chromatographie wurde mit Hilfe der absteigenden Methode auf Whatman-Papier Nr. 3 in den Systemen S1 1-Bromnaphthalin/80% Essigsäure, S2 Formamid/Benzol–Essigsäure 95 : 5 durchgeführt<sup>12</sup>. Die Detektion der Nitrosstoffflecke wurde nach Reduktion mit einer Zinn(II)-chloridlösung mittels einer Lösung von 4-Dimethylaminobenzaldehydhydrochloridlösung vorgenommen<sup>13</sup>. Standardsubstanzen. 2,4-Dinitrophenol, Smp. 113°C; 2,6-Dinitrophenol, Smp. 62°C, 2,4,6-Trinitrophenol, Smp. 122,5°C; 2,5-, 2,3- und 3,4-Dinitrophenol wurden nach<sup>14,15</sup> (Smp. 106°C, 144°C und 134°C) hergestellt; 3,5-Dinitrophenol wurde nach<sup>16,17</sup>, Smp. 122°C gewonnen. Sämtliche Schmelzpunkte stimmen mit den Literaturangaben<sup>9</sup> überein.

*Korrektur bei der Trinitrotoluolzerlegung.* Die Messung wurde mit einer wäßrigen, bei  $21 \pm 1^\circ\text{C}$  gesättigten (ca.  $5,9 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ) 2,4,6-Trinitrotoluollösung in 0,001 bis 5M-NaOH-Lösungen durchgeführt. Als Grundlage wurde die Transmittanz bei 450 nm gewählt<sup>18</sup>. Die Kurven wurden nach Aufbewahren der Lösungen einerseits im Dunkeln, andererseits bei Tageslicht sowie bei Bestrahlung mittels Quecksilberöhre (HQE-40, BGW-Berlin) aus einer Entfernung von 10 cm ohne Filter

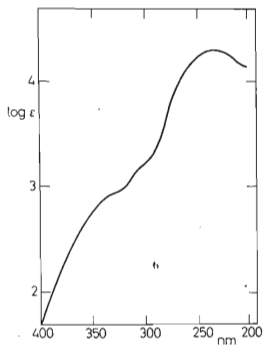


ABB. 1

Absorptionskurve des 2,4,6-Trinitrotoluols in Wasser

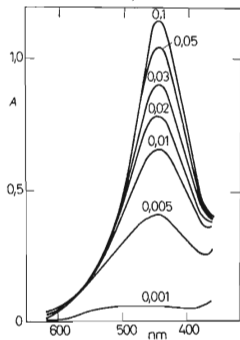


ABB. 2

Absorptionsabhängigkeit der  $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  Trinitrotoluollösung in 0,001 bis 0,1M-NaOH

gemessen. Bei niedrigen NaOH-Konzentrationen ist die Farbentwicklung praktisch innerhalb 20 bis 30 Minuten nach dem Mischen beendet und die Trinitrotoluolzeretzung erfolgt weder im Dunkeln noch bei Licht. Bei konzentrierteren NaOH-Lösungen tritt Trinitrotoluolzeretzung bereits wenige Minuten nach dem Mischen, und zwar auch im Dunkeln, ein. Im Ultraviolettlicht der Quecksilberquarzröhre verläuft die Zersetzung wie bei Tageslicht. Der Maximalfehler in den Transmittanzmessungen beträgt ungefähr 2,5–3% und hat auf die Präzision der Bestimmung der Trinitrotoluoldissoziationskonstanten keinen Einfluß.

*Trinitrotoluolabsorbanz.* Auf der Absorbanzkurve der wäßrigen  $1 \cdot 10^{-4}$  M Trinitrotoluollösung im Bereich von 400–200 nm (Abb. 1) wurden die Maxima bei 330, 300 und 235 nm gefunden. Beim Vergleich mit 1,3,5-Trinitrobenzol<sup>18,21</sup> liegen die ersten zwei Maxima bei gleichen Wellenlängen; das dritte Maximum ist nach 235 nm (Trinitrobenzol 225 nm) verschoben. Im alkalischen Medium weisen die 2,4,6-Trinitrotoluollösungen ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  M) ein scharfes symmetrisches Maximum bei 445 nm und ein zweites breites, unsymmetrisches bei 235 nm auf. Die Verschiebung des Maximums in Wasser bei 333 nm zur Wellenlänge 445 nm erhöht sich mit der Hydroxidkonzentration, in 1 M-NaOH beträgt sie 112 nm, in 5 M-NaOH 150 nm (Abb. 2–4). Dies ist auch an der Färbung der Lösung erkennbar, die bei niedrigeren Hydroxidkonzentrationen braunrot, bei höheren gelborangefarben ist. Der Vergleich mit 1,3,5-Trinitrobenzol<sup>18</sup> weist auf gewisse Unterschiede beider Substanzen hin (Abb. 5,6). 1,3,5-Trinitrobenzol hat zwei markante Maxima, und zwar bei 445 und 485 nm, die durch den Einfluß wachsender Hydroxidkonzentration eine hypsochrome Verschiebung aufweisen. Die Färbung der Lösung verschwindet schnell bei höherer NaOH-Konzentration.

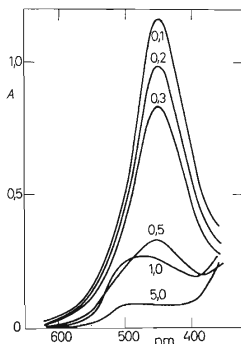


ABB. 3

Absorbanzabhängigkeit der  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M Trinitrotoluollösung in 0,1–5,0 M-NaOH

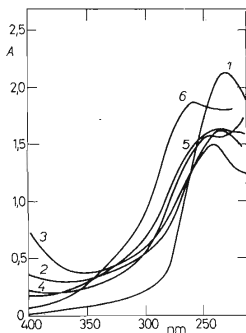


ABB. 4

Absorbanzabhängigkeit der  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M Trinitrotoluollösung im Ultraviolettbereich von der NaOH-Molarität

1 0,001, 2 0,01, 3 0,1, 4 0,5, 5 1,0, 6 5,0 M-NaOH.

*Identifizierung der Reaktionsprodukte.* Der gesättigten 2,4,6-Trinitrotoluollösung in Wasser (10 l) wurden 40 g NaOH zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden im zerstreuten Tageslicht belassen, worauf es mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 neutralisiert und auf ein kleines Volumen verdampft wurde, das auf einen pH-Wert von 2,5 gebracht und am Wasserbad zur Trockene verdampft wurde. Der Abdampfrückstand wurde zerrieben und mit Äthanol im Soxhlet-Apparat extrahiert. Die äthanolische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Benzol extrahiert und nach Abdampfen in 50 ml Äthanol gelöst. Die Absorbanzkurve dieser Lösung entspricht der Absorbanzsummenkurve des 2,4,6-Trinitrophenols und 3,5-Dinitrophenols. Die Lösung wurde dann auf ungefähr 1 ml eingedickt und der Papierchromatographie unterworfen.  $R_F$ -Werte: 2,4,6-Trinitrotoluol 0,26 (S1) gelb, 0,94 (S2) gelb; 2,4,6-Trinitrophenol 0,56 (S1) karmin, 0,0—0,05 (S2) orangefarben; 3,5-Dinitrophenol 0,80 (S1) gelb, 0,21 (S2) gelb. Im System S1 kann noch ein karminroter Fleck mit  $R_F$  0,44 und ein gelber mit  $R_F$  0,17 beobachtet werden; im System S2 zeigt sich ein hellgelber Fleck mit  $R_F$  0,33 und ein dunkelgelber mit  $R_F$  0,73, die keiner der Standardsubstanzen der isomeren Dinitrophenole entsprechen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Berechnung der Dissoziationskonstanten wurde auf Grund der vereinfachten Jobschen Formel<sup>18-22</sup> durchgeführt, da die Absorbanz des unbeständigen Reaktionsproduktes nicht genau gemessen werden konnte. Nach Abb. 4 konnten zur Berechnung

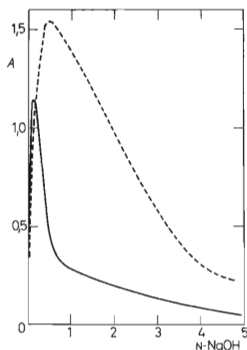


ABB. 5

Absorbanzabhängigkeit des Maximums bei 445 nm von der NaOH-Molarität

Ausgezogene Kurve 2,4,6-Trinitrotoluol, gestrichelte Kurve 1,3,5-Trinitrobenzol.

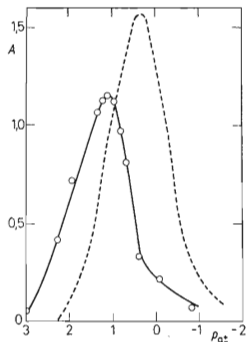


ABB. 6

Absorbanzabhängigkeit des Maximums bei 445 nm vom negativen dekadischen Logarithmus der mittleren Hydroxidionenaktivität

Ausgezogene Kurve 2,4,6-Trinitrotoluol, gestrichelte Kurve 1,3,5-Trinitrobenzol<sup>18</sup>.

TABELLE I

Berechnete Werte der Konzentrations-Dissoziationskonstanten des Trinitrotoluols bei  $21 \pm 1^\circ\text{C}$   
 $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  Trinitrotoluollösungen:  $C_1$ ,  $C_2$  NaOH-Molarität,  $A$  gemessene Absorbanzwerte.

$C_1$	$[\text{H}^+]_1 \cdot 10^{13}$	$A_1$	$C_2$	$[\text{H}^+]_2 \cdot 10^{13}$	$A_2$	$K \cdot 10^{12}$
0,005	20	0,430	0,010	10	0,622	1,240
0,005	20	0,430	0,020	5	0,810	1,196
0,005	20	0,430	0,030	3,3	0,920	1,130
0,005	20	0,430	0,050	2	1,050	1,050
0,010	10	0,622	0,020	5	0,810	1,154
0,010	10	0,622	0,030	3,3	0,920	1,058
0,010	10	0,622	0,050	2	1,050	0,962
0,020	5	0,810	0,030	3,3	0,920	0,895
0,020	5	0,810	0,050	2	1,050	0,813
0,030	3,3	0,920	0,050	2	1,050	0,744

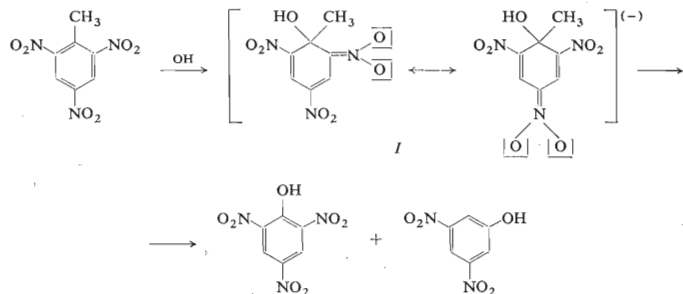
die bis zur Konzentration von 0,1M-NaOH gemessenen Ergebnisse herangezogen werden, da sich die Kurven bei höheren Konzentrationen im isobestischen Punkt bereits nicht mehr schneiden. Es wurden von uns lediglich Daten im Konzentrationsbereich von 0,005–0,05M-NaOH verwendet. Die Absorbanz des Maximums bei 445 nm wies die geringsten Abweichungen von der direkten Proportionalität mit der Trinitrotoluolanionkonzentration auf.

$$K = \{(A_1 - A_0)[\text{H}^+]_1 - (A_2 - A_0)[\text{H}^+]_2\} / (A_2 - A_1),$$

wo  $A_0$  die Absorbanz der Trinitrotoluollösung in Wasser bei 445 nm (wegen des geringfügigen Wertes wurde sie vernachlässigt),  $A_1$  die Absorbanz in der NaOH-Lösung mit der Konzentration  $C_1$  und  $A_2$  mit der Konzentration  $C_2$  bezeichnen;  $[\text{H}^+]_1$  und  $[\text{H}^+]_2$  in den NaOH-Lösungen wurden aus dem Ionenprodukt des Wassers unter Voraussetzung vollständiger NaOH-Dissoziation berechnet. Das arithmetische Mittel der berechneten Werte (Tab. I) der 2,4,6-Trinitrotoluoldissoziationskonstanten beträgt  $K = (1,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-12}$ .

Aus den gewonnenen Daten kann auch eine annähernde Vorstellung hinsichtlich der Struktur der bei der Einwirkung des Natriumhydroxides auf 2,4,6-Trinitrotoluol entstehenden Produkte gewonnen werden<sup>19</sup>. Der Vergleich der Absorbanzkurven und der Beweglichkeiten bei der Papierchromatographie führt zum Schluß, daß es sich bei den Hauptprodukten um 2,4,6-Trinitrophenol und 3,5-Dinitrophenol handelt, also um dieselben Produkte, die als Produkt der Reaktion des Natriumhydroxids mit 1,3,5-Trinitrobenzol angeführt werden<sup>18,22</sup>. Im Reaktionsverlauf erfolgt offen-

sichtlich Abspalten einer Methylgruppe. Als das zu beiden Hauptprodukten führende Zwischenprodukt ist das Anion anzusehen, das mit Grenzstrukturen I (Schema 1) formuliert werden kann<sup>20,21</sup>.



SCHEMA 1

## LITERATUR

1. Perret G., Holleck L.: Z. Elektrochem. 60, 463 (1956).
2. Holleck L., Perret G.: Z. Elektrochem. 59, 114 (1955).
3. Foster R., Fyfe C. A.: Rev. Pure Appl. Chem. 16, 61 (1966).
4. Miller R. E., Wynne-Jones W. F. K.: J. Chem. Soc. 1959, 2375.
5. Ainscough J. B., Caldin E. F.: J. Chem. Soc. 1956, 2646.
6. Ainscough J. B., Caldin E. F.: J. Chem. Soc. 1960, 2467.
7. Caldin E. F., Jackson R. A.: J. Chem. Soc. 1960, 2413.
8. Jacob L. N.: U. S. Pat. 3 139 328 (30. 6. 1964).
9. Utermark W., Schicke W.: *Schmelzpunkttabellen Organischer Verbindungen*. Berlin 1963.
10. Orton K. J. P., Bradfield A. W.: J. Chem. Soc. 125, 960 (1924).
11. Weigert F.: *Optische Methoden in der Chemie*, S. 213. Akad. Verlag, Leipzig 1927.
12. Gasparič J.: diese Zeitschrift 29, 1723 (1964).
13. Hais I., Macek K.: *Papírová chromatografie*, S. 114. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1959.
14. Hodgson H. H., Smith E. W.: J. Chem. Soc. 1931, 2268.
15. Sidgwick N. W., Aldous W. M.: J. Chem. Soc. 119, 1001 (1921).
16. Sidgwick N. W., Taylor T. W. J.: J. Chem. Soc. 121, 1853 (1922).
17. Izzo P. T.: J. Org. Chem. 24, 2026 (1959).
18. Čůta F., Pisecký J.: diese Zeitschrift 23, 629 (1958).
19. Eisenbrandt J., Halban H. v.: Z. Physik. Chem. A 146, 111 (1930).
20. Kortüm G.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 42, 39 (1939).
21. Baly E. C. J., Rice F. O.: J. Chem. Soc. 103, 2085 (1913).
22. Gold V., Rochester C. H.: J. Chem. Soc. 1964, 1717.

Übersetzt von K. Grundfest.