

Über Verbindungen der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen

von

Otto Morgenstern.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1910.)

Durch Angabe einer Methode für die Nitrierung der Paraoxybenzoesäure hat in der letzten Zeit Reverdin¹ die 3,5-Dinitro-4-oxybenzoesäure leicht zugänglich gemacht. Schon viel früher ist diese Nitrosäure — allerdings nicht rein — von Barth² durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Paraoxybenzoesäure erhalten worden. Später stellte sie dann Salkowski³ aus der Chrysanissäure dar und beschrieb ausführlich die Säure und einige ihrer Derivate. In neuerer Zeit untersuchten Borsche und Böcker⁴ die Purpuratreaktion des Äthylesters der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure.

Das der Pikrinsäure analoge Verhalten dieses Esters gegen Cyankalium ließ erwarten, daß sich bei der freien 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure selbst, ebenso wie bei dem Trinitrophenol, Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen würden erhalten lassen. Die Versuche, welche in dieser Richtung unternommen wurden, haben auch zu dem erwarteten Ziele geführt.

Es gelang, Verbindungen der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Acenaphten, Anthracen, Naphtalin, Pyren, Fluoren,

¹ Arch. des sciences phys. et nat. [4], XXV, 474 (1908); Bull. de la soc. chim., III, 591 (1908).

² Zeitschrift für Chemie (1866), 347.

³ Liebig's Annalen, CLXIII, 36 (1872).

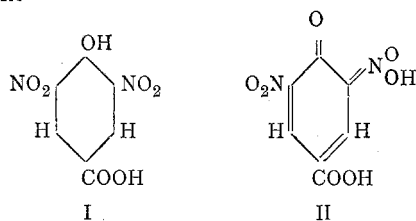
⁴ Berl. Ber., XXXVII/4, 4389 (1904).

Reten, Biphenylenoxyd, Phenanthren herzustellen. Außerdem wurde die Säure mit Chinolin zur Reaktion gebracht. Die Verbindungen des Acenaphtens, Naphtalins, Pyrens und Chinolins enthalten auf ein Molekül Säure ein Molekül der anderen Komponente, während die des Fluorens, Retens, Phenanthrens und Biphenylenoxyds auf ein Molekül Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Säure enthalten. Es sei hier auf die auffällige Tatsache aufmerksam gemacht, daß sich in den untersuchten Verbindungen stets so viele Moleküle Säure vorfinden, als die andere Komponente vollständige, eigentliche Benzolringe enthält.

Sämtliche Verbindungen sind mehr oder weniger zersetzlich und werden zum Teil durch bloßes Umkrystallisieren aus 96prozentigem Alkohol zerlegt. Durch Benzol werden sie alle in kurzer Zeit schon bei Zimmertemperatur in Kohlenwasserstoff und in die in Benzol fast unlösliche Säure gespalten.

Die Verbindungen sind mehr oder minder intensiv gefärbt, während die Ausgangsmaterialien fast farblos sind. Die Angaben der verschiedenen Autoren über die Farbe der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure differieren übrigens. Salkowski¹ nennt sie helgelb bis hellbronze (Schmelzpunkt seines Präparates 235° bis 237°), Jackson und Ittner² hellstrohfarben (Schmelzpunkt 245° bis 246°), A. G. Perkin³ farblos (Schmelzpunkt 235° bis 237°). Das reinste Präparat, das ich in Händen hatte, war weiß, aber noch immer deutlich gelbstichig und hatte den Schmelzpunkt 248·5° bis 249·5°. Seine Lösungen sind gelb gefärbt.

Nun sind für die 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure die beiden Strukturformeln



¹ Liebig's Annalen, 163, p. 37 (1872).

² American Chemical Journal, XIX, 31 (1897).

³ Journal of the brit. Chem. Society, LXXIII, 1025 (1898).

möglich. Der dem Strukturbild I entsprechende Körper müßte nach den Ansichten von Hantzsch farblos, der dem Bilde II entsprechende gefärbt sein. Die gelblichweiße Farbe (Merochromoverbindung) wäre dann mit dem Vorherrschen der ersten, die gelbe Farbe mit dem Vorherrschen der zweiten Modifikation zu erklären. Das Gleichgewicht zwischen beiden scheint sich bei niederen Temperaturen zugunsten der farblosen Verbindung zu verschieben.

Das neutrale Ammonsalz der Säure, das im Laufe der Arbeit zu Analysenzwecken wiederholt dargestellt wurde, existiert in einer gelben und in einer roten Form.

Experimenteller Teil.

Darstellung der 3, 5-Dinitroparaoxybenzoesäure.

Die Säure wurde im wesentlichen nach den Angaben von Salkowski,¹ der das Verfahren von Reverdin² allerdings nur unwesentlich modifizierte, hergestellt. Es wurden 90 g Paraoxybenzoesäure in ungefähr 500 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in die eisgekühlte Lösung ein Gemisch von 300 g Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) und 300 g konzentrierter Schwefelsäure so langsam eingetragen, daß die Temperatur nie 20° erreichte. Das Reaktionsprodukt wurde über Asbest abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und durch Extraktion mit siedendem Benzol von den anderen Nitrierungsprodukten befreit.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Säure als gelblichweißes Krystallpulver erhalten, das bei 248.5° bis 249.5° ohne Zersetzung schmolz. Es zeigten jedoch auch gelbe Präparate diesen Schmelzpunkt. Nicht ganz reine Säure schmilzt unter Zersetzung.

Die Ausbeute an völlig reinem Produkt betrug 115 g, d. i. 77% der theoretischen Ausbeute.

Das neutrale Ammoniumsalz der Säure existiert in einer gelben und in einer roten Modifikation; beide wurden auch

¹ Liebig's Annalen, 367, p. 348 (1909).

² Bulletin de la société chimique, III, 591 (1908).

wasserfrei erhalten. Sie krystallisieren stets nebeneinander aus und wechselt ihr gegenseitiges Mengenverhältnis mit den Versuchsbedingungen. Bis ungefähr 60° wird fast ausschließlich das gelbe Salz erhalten, bei höheren Temperaturen (zirka 80°) das rote.

Ähnliches hat Salkowski bei dem neutralen Kaliumsalz der Säure beobachtet; er bringt Analysenmaterial für ein gelbes Salz $C_6H_2OK(NO_2)_2COOK + 2\frac{1}{2}H_2O$, für ein rotes $C_6H_2OK \cdot (NO_2)_2COOK + 2H_2O$ und für ein orange gefärbtes $C_6H_2OK \cdot (NO_2)_2COOK + 1\frac{1}{2}H_2O$. Diese von Salkowski angegebenen Formeln bedürfen insoweit einer Korrektur, als sich die gefärbten Salze sicher von der Aciform der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure ableiten. Ein orange gefärbtes Ammoniumsalz konnte ich nicht erhalten.

Verbindung mit Acenaphten.

2 g Acenaphten wurden in siedendem Alkohol gelöst und mit einer heiß konzentrierten alkoholischen Lösung von 3 g¹ Dinitroparaoxybenzoesäure zusammengegossen. Die Lösung nimmt dabei eine gelbrote Farbe an. Beim Erkalten erfolgte keine Ausscheidung. Nun wurde die Lösung auf ungefähr 30 cm³ eingedampft und schnell abgekühlt. Es scheiden sich in reichlicher Menge rotorange gefärbte Krystallnadelchen aus. Sie wurden abgesaugt und gründlich mit gut gekühltem Alkohol gewaschen und dann über H_2SO_4 getrocknet.

Sie schmelzen unter Zersetzung bei 210° bis 211° , verfärben sich jedoch schon bei 205° .

Mit einiger Vorsicht lassen sie sich aus Alkohol, dem man vorteilhaft etwas Dinitroparaoxybenzoesäure zusetzt, umkrystallisieren. Sie ändern den Schmelzpunkt durch das Umkrystallisieren nicht.

In warmem Alkohol sind sie leicht löslich, weniger, aber immer noch beträchtlich löslich in kaltem.

¹ Den Mengen ist das Verhältnis von 1 Mol : 1 Mol zugrunde gelegt und wurde mit einem geringen Überschuß von Säure gearbeitet.

0·2309 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5039 g Kohlendioxyd und 0·0795 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für ($C_{12}H_{10} \cdot C_7H_4O_7N_2$)
C	59·52	59·66
H	3·85	3·69

Um die Menge der Säure und des Kohlenwasserstoffes in der Verbindung zu bestimmen, wurde dieselbe im Becherglase mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur zersetzt. Der Kohlenwasserstoff wurde im Filterröhrchen, das zur Trockne eingedampfte Ammoniumsals in der Platinschale zur Wägung gebracht. Das Ammoniumsals verträgt kurzes Trocknen bei 100°.

- I. 0·6124 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2433 g Acenaphten und 0·4199 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·6033 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2390 g Acenaphten und 0·4145 g neutrales, dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- III. 0·6558 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·4500 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für ($C_{12}H_{10} \cdot C_7H_4O_7N_2$)
	I	II	III	
Acenaphten	39·73	39·62	—	40·32
Dinitroparaoxybenzoesäure	59·66	59·77	59·70	59·68

Die Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes beim Trocknen bewirkt, daß für denselben bei der Analyse immer zu niedere Werte gefunden werden.

Verbindung mit Naphtalin.

Die Verbindung wurde aus den alkoholischen Lösungen von 2 g Naphtalin und 4 g Dinitroparaoxybenzoesäure ebenso hergestellt, wie dies beim Acenaphten beschrieben wurde. Sie besteht aus feinen, intensiv gelb gefärbten Krystallnadeln. In heißem Alkohol ist sie leicht löslich, wenig löslich in kaltem. Aus Alkohol, dem etwas Dinitroparaoxybenzoesäure zugesetzt

ist, läßt sie sich unzersetzt umkrystallisieren; beim Umkrystallisieren aus reinem Alkohol zersetzen sich ungefähr 2%.

Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt die Verbindung bei 214° bis 217° ohne merkliche Zersetzung. Im offenen Röhrchen erhält man infolge Verflüchtigung des Naphtalins den Zersetzungspunkt unreiner Dinitroparaoxybenzoesäure (244° bis 245°).

- I. 0·6363 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2105 g Naphtalin und 0·4683 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·6252 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2125 g Naphtalin und 0·4611 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	($C_{10}H_8 \cdot C_7H_4O_7N_2$)
Naphtalin	33·08	33·99	35·95
Dinitroparaoxybenzoesäure	64·04	64·16	64·05

Verbindung mit Pyren.

Heiß konzentrierte Lösungen von 1·1 g Pyren und 1·1 g Dinitroparaoxybenzoesäure wurden zusammengegossen und sofort erkalten gelassen. Es erfolgte reichliche Ausscheidung von stark orangerot gefärbten Krystallnadeln, welche schon die reine Verbindung darstellten. Sie lassen sich aus Alkohol umkrystallisieren.

Die Verbindung verfärbt sich bei 250° und schmilzt unter langsamer Zersetzung bei 251° bis 252°.

- I. 0·5939 g Substanz lieferten mit Ammoniak zersetzt 0·2790 g Pyren und 0·3618 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·4909 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2311 g Pyren und 0·2988 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	($C_{16}H_{10} \cdot C_7H_4O_7N_2$)
Pyren	46·98	47·08	46·98
Dinitroparaoxybenzoesäure	53·01	52·96	53·02

Verbindung mit Anthracen.

Die Verbindung mit Anthracen bildet sich nur bei Verwendung eines sehr großen Überschusses von Dinitroparaoxybenzoesäure. Sie wurde stets mit freier Säure verunreinigt erhalten.

Die Verbindung ist karmoisinrot gefärbt.

Verbindung mit Fluoren.

Alkoholische Lösungen von 1 g Fluoren und 2·7 g Dinitroparaoxybenzoesäure¹ wurden vermischt und so lange eingedampft, bis die erste Ausscheidung erfolgte, und dann schnell abgekühlt. Es scheidet sich ein schwach lichtgelb gefärbtes Krystallpulver aus, das unter dem Mikroskop vollkommen homogen aussieht. Es wurde abgesaugt, mit in einer Eis-Kochsalzmischung gekühltem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Es schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen zwischen 218° bis 221°. Bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

0·5085 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·4293 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₃ H ₁₀ ·2C ₇ H ₄ O ₇ N ₂)
Dinitroparaoxybenzoesäure	73·45	73·31

Alkoholische Lösungen von 1 g Fluoren und 2·8 g Dinitroparaoxybenzoesäure, ebenso behandelt, wie oben beschrieben, lieferten ein Krystallisationsprodukt von gleichem Aussehen und gleichem Schmelzpunkt, doch ergab die Analyse einen etwas zu hohen Säuregehalt.

0·5093 g Substanz lieferten 0·4424 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₃ H ₁₀ ·2C ₇ H ₄ O ₇ N ₂)
Dinitroparaoxybenzoesäure	75·58	73·31

¹ Den Mengen ist das Verhältnis 1 Mol Kohlenwasserstoff : 2 Mol Säure zugrunde gelegt.

Es erscheint nach diesen Versuchsergebnissen zweifelhaft, ob hier eine äußerst leicht zersetzliche Verbindung oder zufällige Krystallisationsprodukte vorliegen. Das mikroskopische Bild würde auf eine Verbindung hindeuten.

Versuche mit Äther als Lösungsmittel gaben ebenfalls unbefriedigende Resultate.

Verbindung mit Reten.

Alkoholische Lösungen von 1 g Reten und 1.8 g Dinitro-*para*oxybenzoesäure wurden vermischt und ebenso weiterbehandelt, wie es bei dem Fluoren beschrieben wurde.

Die Verbindung besteht aus lichtgelben Krystallblättchen vom Zersetzungspunkt 229° bis 231°. Sie ist sehr leicht in ihre Komponenten zerlegbar und läßt sich nicht umkrystallisieren.

- I. 0.5927 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0.4500 g neutrales, dinitro-*para*oxybenzoesaures Ammon.
- II. 0.4438 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0.3380 g neutrales dinitro-*para*oxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	(C ₁₈ H ₁₈ .2 C ₇ H ₄ O ₇ N ₂)
Dinitro- <i>para</i> oxybenzoesäure	66.06	66.26	66.07

Wiederholungen des Versuches gaben manchmal inhomogene Produkte, ohne daß die Ursache hierfür hätte ermittelt werden können.

Verbindung mit Biphenylenoxyd.

Es wurden 2 g Biphenylenoxyd und 4 g Dinitro-*para*oxybenzoesäure in warmem Alkohol gelöst, die Lösungen vereinigt und auf ungefähr 40 cm³ eingedampft. Beim Erkalten schied sich dann die Verbindung in feinen, lichtgelb gefärbten Krystallnadelchen aus. Sie wurde abgesaugt und mit eisgekühltem Alkohol gründlich gewaschen. Mit einiger Vorsicht läßt sie sich aus Alkohol, dem etwas Dinitro-*para*oxybenzoesäure zugesetzt ist, umkrystallisieren; beim Umkrystallisieren aus reinem Alkohol erfolgt Zersetzung.

Die Verbindung schmilzt im offenen Röhrcben unter langsamer Zersetzung zwischen 226° bis 232°, im zugeschmolzenen Röhrcben bei 220° bis 226°.

- I. 0·7215 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·1866 g Biphenylenoxyd und 0·6009 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
 II. 0·6548 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·1662 g Biphenylenoxyd und 0·5476 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	(C ₁₂ H ₈ O · 2 C ₇ H ₄ O ₇ N ₂)
Biphenylenoxyd	25·86	25·38	26·93
Dinitroparaoxybenzoesäure	72·47	72·76	73·07

Verbindung mit Phenanthren.

Die Verbindung wurde aus 2 g Phenanthren und 3·3 g Dinitroparaoxybenzoesäure ebenso wie die Biphenylenoxydverbindung hergestellt. Sie ist rötlichgelb und krystallisiert in feinen Nadeln. Aus wenig Alkohol kann sie unzersetzt umkrystallisiert werden.

Sie schmilzt zwischen 218° bis 222° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen.

- I. 0·6287 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·1742 g Phenanthren und 0·5192 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
 II. 0·6351 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·1766 g Phenanthren und 0·5248 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	(C ₁₄ H ₁₀ · 2 C ₇ H ₄ O ₇ N ₂)
Phenanthren	27·71	27·81	28·08
Dinitroparaoxybenzoesäure	71·85	71·90	71·92

Verbindung mit Chinolin.

Beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen von Chinolin und Dinitroparaoxybenzoesäure fällt sofort ein gelber voluminöser Niederschlag in Flocken aus, der sich nach längerem Kochen in ein feinkörniges zitronengelbes Krystallpulver verwandelt. Er läßt sich aus viel Alkohol, in dem eine

kleine Menge einer der Komponenten früher aufgelöst wurde, umkrystallisieren.

Die Verbindung zersetzt sich bei $224\cdot5^\circ$ bis 225° unter starkem Aufschäumen. Bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sie sehr langsam Chinolin ab.

I. $0\cdot2444\text{ g}$ Substanz lieferten bei der Verbrennung $0\cdot0578\text{ g}$ Wasser und $0\cdot4774\text{ g}$ Kohlendioxyd.

II. $0\cdot1913\text{ g}$ Substanz lieferten bei der Verbrennung $0\cdot0454\text{ g}$ Wasser und $0\cdot3741\text{ g}$ Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_{16}H_{11}N_3O_7)$
C	53·28	53·34	53·76
H	2·64	2·66	3·10

Um den Säuregehalt zu bestimmen, wurde die Verbindung im evakuierten Kolben auf dem Wasserbade durch überschüssige Lauge zerlegt und dann die unverbrauchte Lauge zurücktitriert. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet.

I. $0\cdot5000\text{ g}$ Substanz verbrauchten $28\cdot1\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Lauge.

II. $0\cdot6011\text{ g}$ Substanz verbrauchten $33\cdot8\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Lauge.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_9H_7N\cdot C_7H_5O_7N_2)$
Dinitroparaoxybenzoesäure	64·08	64·12	63·86

Die Versuche, durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit viel überschüssigem Chinolin eine Verbindung von 1 Molekül Säure mit 2 Molekülen Chinolin zu erhalten, führten immer zu der oben beschriebenen äquimolekularen Verbindung. Dieses Verhalten ist umso befremdlicher, als ja bei einer zweibasischen, relativ starken Säure die Reaktion mit 2 Molekülen Base zu erwarten wäre.

Zum Schluß erfülle ich noch die angenehme Pflicht, Herrn Professor Goldschmiedt für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit bestens zu danken.