

# Über die Einwirkung von Salpetersäure auf die Dioxybenzoesäuren

von

**Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1913.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Substitutionsprodukte der Dioxybenzoesäuren war es mir aufgefallen, daß gerade die unbeständigste derselben, diejenige, die beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung am leichtesten die Carboxylgruppe in Form von Kohlendioxyd abspaltet, gegenüber konzentrierter, ja selbst rauchender Salpetersäure große Widerstandsfähigkeit aufweist. Es ist dies die  $\beta$ -Resorcyssäure, die sich mit Leichtigkeit in Mono- und Dinitro- $\beta$ -resorcyssäure überführen läßt, ohne daß trotz der Heftigkeit der Reaktion die Carboxylgruppe abgespalten wird. Die Dinitro- $\beta$ -resorcyssäure gibt allerdings leicht Kohlendioxyd ab und dies ist auch der Grund, daß bei ihrer Darstellung mittels rauchender Salpetersäure immer etwas Styphninsäure erhalten wird, immerhin bleibt aber die Hauptmasse unzersetzt.

Bei der in bezug auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe weitaus beständigeren Gentisinsäure gelang mir seinerzeit<sup>1</sup> die Nitrierung durch Salpetersäure nicht, ich konnte zwar die Bildung einer Nitrogentisinsäure indirekt beweisen, die Reindarstellung gelang mir aber infolge der schwierigen Trennung von der als Hauptreaktionsprodukt entstehenden Oxalsäure

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 30, 255 (1909).

nicht. Im vergangenen Sommer hat nun A. Klemenc<sup>1</sup> durch Nitrierung des Diacetylgentisinsäuremethylesters und darauffolgende Verseifung die Nitrogentisinsäure in relativ guter Ausbeute erhalten und ich konnte an einer mir von Herrn Klemenc freundlich zur Verfügung gestellten Probe feststellen, daß diese beim Kochen mit Wasser kein Kohlendioxyd abgibt und auch beim Kochen mit Anilin nicht wesentlich stärker zersetzt wird (83%<sub>0</sub> in 1 Stunde) als die Bromgentisinsäure (78%<sub>0</sub> in 1 Stunde). Es stand demnach fest, daß nicht die verschiedene Festigkeit, mit der die Carboxylgruppe gebunden ist, sondern die verschiedene Widerstandsfähigkeit gegenüber dem oxydierenden Einfluß der Salpetersäure maßgebend sein muß. Ich habe nun alle Dioxybenzoesäuren unter genau denselben Bedingungen der Einwirkung von Salpetersäure (Dichte 1.4) ausgesetzt und dabei zunächst gefunden, daß alle jene, die sich vom Brenzcatechin und Hydrochinon ableiten, dabei fast vollständig zu Oxalsäure oxydiert werden. Aber auch die drei vom Resorcin sich ableitenden Säuren zeigen ein ungleiches Verhalten. Die  $\alpha$ -Resorcylsäure, die in bezug auf die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe die beständigste aller Dioxybenzoesäuren ist, liefert ebenfalls sehr große Mengen Oxalsäure, die  $\gamma$ -Resorcylsäure reagiert stürmisch unter Bildung eines Trinitroderivates, das sich mit ziemlicher Sicherheit von einer Monooxybenzoesäure ableitet, während die  $\beta$ -Resorcylsäure erst beim Erwärmen oder nach Zugabe von rauchender Salpetersäure unter Bildung der Mononitro- $\beta$ -resorcylsäure reagiert. Es erscheint nun auffallend, daß gerade bei jenen Dioxybenzoesäuren der nitrierende Einfluß der Salpetersäure überwiegt, bei denen die beiden Metastellungen zur Carboxylgruppe unbesetzt sind und überdies mindestens ein Hydroxyl zu diesen Stellungen paraständig ist. Da ich zeigen konnte,<sup>2</sup> daß Nitrogruppen, die zu Carboxyl meta- und gleichzeitig zu Hydroxylgruppen paraständig sind, die also jene Stellung einnehmen, wohin sie die richtenden Einflüsse von Carboxyl und Hydroxyl gleichzeitig verweisen, auch der

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 899 (1912).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 365 (1913).

Carboxylgruppe die größte Festigkeit verleihen, dürfte dies gewiß kein zufälliges Zusammentreffen sein.

Interessant ist auch, daß bei der  $\gamma$ -Resorcylsäure eher eine Hydroxylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt wird, als daß Carboxyl abgespalten wird oder drei Nitrogruppen nebeneinander zu stehen kommen. Diese Erscheinung, daß die Hydroxylgruppe bei der Nitrierung leichter abgespalten wird als die Carboxylgruppe, steht nicht vereinzelt da, denn gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung von sogenanntem Salpetrigsäureanhydrid auf Protocatechusäure in ätherischer Lösung erhielt Max Gruber<sup>1</sup> nebst anderen Produkten auch eine Mononitromonooxybenzoesäure.

Einführung von Brom in die Parastellung zur Carboxylgruppe setzt die Oxydierbarkeit der  $\alpha$ -Resorcylsäure so weit herab, daß jetzt ohne Schwierigkeit mittels Salpetersäure von derselben Konzentration wie bei den früheren Versuchen eine Dinitrobrom- $\alpha$ -resorcylsäure erhalten werden kann.

Sowohl bei der  $\alpha$ -Resorcylsäure wie auch bei der Protocatechusäure wurden außer Oxalsäure auch noch andere Reaktionsprodukte isoliert.<sup>2</sup>

Bei der  $\alpha$ -Resorcylsäure konnte in allerdings sehr geringer Menge eine stickstoffreiche Verbindung erhalten werden, deren Menge aber leider zur genauen Untersuchung um so weniger ausreichte, als die Substanz offenbar noch unrein war, auf jeden Fall enthält sie aber mehrere Nitrogruppen.

Protocatechusäure liefert in verschwindend kleiner Ausbeute ein stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt, das vermutlich ein Orthobenzochinonderivat ist, und zwar scheint ein Tetranitrobenzochinon vorzuliegen. Derivate dieses Orthobenzochinons (Tetrachlor-, beziehungsweise Tetrabrom-*o*-chinon) sind bei intensiven Chlorierungen und Bromierungen von Brenzcatechin erhalten worden, es wäre demnach durchaus nicht auffallend, wenn intensive Nitrierung den analog gebauten Nitrokörper liefern würde. Das mutmaßliche Tetranitro-*o*-chinon

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., XII, 514 (1879).

<sup>2</sup> Da es sich bloß um die Feststellung handelte, ob die oxydierende oder die nitrierende Wirkung der Salpetersäure überwiegt, wurde kein Gewicht darauf gelegt, alle Reaktionsprodukte zu gewinnen.

wurde in zwei isomeren Formen, einer gelben und einer roten, erhalten, die Verbindung erinnert also auch in dieser Hinsicht an das *o*-Chinon, das ebenfalls in zwei isomeren Formen existiert. Vielleicht gelingt es, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen oder durch Verwendung von Brenzcatechin als Ausgangsmaterial größere Mengen dieses interessanten Stoffes herzustellen und so seine nähere Untersuchung zu ermöglichen.

Die große Haftfestigkeit der Carboxylgruppe in der Genticinsäure und der  $\alpha$ -Resorcylsäure ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß die Darstellung der Mononitrosubstitutionsprodukte gelingen müsse, wenn die oxydierende Wirkung der Salpetersäure möglichst verhindert wird. Ich habe daher versucht unter Beschränkung auf die theoretisch nötige Menge Salpetersäure bei Anwendung wasserfreier Lösungsmittel die Nitrierung durchzuführen und habe dabei tatsächlich die entsprechenden Mononitrodioxybenzoesäuren erhalten können.

Genticinsäure lieferte bei Verwendung von vollkommen reinem Äther in so guter Ausbeute die Nitrogenticinsäure, daß es jedenfalls weitaus vorzuziehen ist, die Verbindung auf diesem Wege und nicht auf dem von Klemenc angegebenen Umwege herzustellen.

$\alpha$ -Resorcylsäure gibt bei Nitrierung in eisessigsaurer Lösung Mononitro- $\alpha$ -resorcylsäure, zur Darstellung der Verbindung in größerer Menge ist aber die Ausbeute viel zu schlecht, hier scheint eben selbst unter diesen Verhältnissen die Reaktion zu leicht in anderer Richtung zu verlaufen.

Zum Schlusse fühle ich mich noch zu der Feststellung verpflichtet, daß die Durchführung vorliegender Arbeit nur unter Verbrauch unverhältnismäßig großer Mengen kostspieligen Materials möglich gewesen wäre, wenn die ausgezeichneten Methoden der Mikroelementaranalyse von Prof. Dr. Pregl nicht zur Anwendung hätten kommen können, und ich danke sowohl Herrn Prof. Dr. Pregl wie den Herren Dr. Edlbacher, Dr. Lieb und Dr. Schwinger auch an dieser Stelle für die freundliche Durchführung einer Reihe von Analysen nach der genannten Methode.

## Experimenteller Teil.

### Einwirkung von Salpetersäure auf Protocatechusäure [3, 4-Dioxybenzencarbonsäure (1)].

a) 5 g Protocatechusäure wurden mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure (Dichte 1·4) übergossen, nach Ablauf der äußerst stürmischen Reaktion etwas Wasser hinzugefügt und dann bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockene verdunsten gelassen. Der Rückstand ging beim Behandeln mit Wasser bis auf eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz in Lösung; aus dieser Lösung konnten reichliche Mengen von Oxalsäure gewonnen werden.

Die gelbe Substanz wurde aus heißem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in orangeroten Nadeln erhalten, die sich beim starken Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. In kaltem Wasser sind die Krystalle schwer löslich, sie erteilen dem Wasser aber eine deutliche gelbe Färbung. Schütteln mit Sodalösung bewirkt zwar Gelbfärbung derselben, aber keine Lösung und auch mit der Lupe ließ sich keine Entwicklung von Kohlendioxyd erkennen; die Färbung ist also offenbar nur auf die Löslichkeit in Wasser zurückzuführen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung keine Färbung.

Die Analyse (Dr. Lieb) führte zu folgenden Zahlen:

- I. 2·21 mg Substanz gaben bei 19° und 712 mm 0·398 cm<sup>3</sup> N.  
 II. 2·375 mg Substanz gaben bei 19° und 712 mm 0·425 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
N .....	19·72	19·60	19·31	19·45

Da Tetrabrom- und Tetrachlorbrenzcatechin durch Salpetersäure leicht zu den entsprechenden Chinonderivaten oxydiert werden, ist auch hier die Bildung von Tetranitro-*o*-chinon wahrscheinlicher als die von Tetranitrobrenzcatechin, abgesehen davon, daß auch die Stickstoffbestimmung mit dieser Annahme besser übereinstimmt.

b) 5 g Protocatechusäure wurden in Eisessig gelöst und tropfenweise mit der für den Eintritt einer Nitrogruppe berechneten Menge Salpetersäure (Dichte 1·4) versetzt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Rückstand mit wenig Wasser verrieben, wobei bis auf einen geringen Rest alles in Lösung ging. Die Lösung enthielt auch in diesem Falle Oxalsäure.

Der ungelöste Rückstand wurde aus heißem Wasser einmal umkrystallisiert und dabei in gelben Nadeln erhalten, die bei der Analyse (Dr. Edlbacher) folgende Werte lieferten.

3·365 mg Substanz gaben bei 20° und 713 mm 0·615 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
N .....	19·98	19·45

Die Verbindung hatte also dieselbe Zusammensetzung wie die bei Versuch a erhaltene Substanz; möglicherweise hängt die Farbe von den Bedingungen, unter denen die Ausscheidung aus der Lösung erfolgt, ab.

Anmerkung: Ich habe versucht durch tropfenweisen Zusatz der für die Einführung einer Nitrogruppe nötigen Menge konzentrierter Salpetersäure auf die gelinde erwärmte wässrige Lösung der Protocatechusäure zu Nitroderivaten derselben zu gelangen, hatte dabei aber ebensowenig Erfolg wie bei der Verwendung ätherischer Lösungen. Ich erhielt unter diesen Bedingungen stets saure, stickstofffreie Reaktionsprodukte, die noch die blaugrüne Eisenreaktion gaben, sich aber durch die übrigen Eigenschaften schon wesentlich von der Protocatechusäure unterschieden. Die Aufklärung der Natur dieser Stoffe soll einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.<sup>1</sup>

#### Brenzcatechin-*o*-carbonsäure [2, 3-Dioxybenzencarbonsäure (1)]

lieferte bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure in heftiger Reaktion lediglich Oxalsäure, wobei jedoch betont

<sup>1</sup> Leider mußte mit Rücksicht auf die geringe Menge eine nähere Untersuchung unterlassen werden.

werden muß, daß mit Rücksicht auf das kostspielige Ausgangsmaterial an eine genaue Feststellung solcher leicht löslicher Reaktionsprodukte, die nur in verhältnismäßig kleinen Mengen entstehen, nicht gedacht werden konnte.

### Einwirkung von Salpetersäure auf $\alpha$ -Resorcylsäure [3, 5-Dioxybenzencarbonsäure (1)].

1) 5 g  $\alpha$ -Resorcylsäure wurden mit Salpetersäure (Dichte 1.4) übergossen, nach Aufhören der stürmischen Reaktion Wasser zugesetzt und die Lösung verdunsten gelassen. Der Rückstand bestand größtenteils aus Oxalsäure, enthielt aber auch geringe Mengen von gelben Krystallen, die durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser leicht von der Oxalsäure getrennt werden konnten. Die gelben Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Wie ihre Analyse zeigte, waren sie keine einheitliche Verbindung, vor allem waren sie aschehaltig<sup>1</sup> und verloren diesen Aschengehalt auch nicht beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zugabe von etwas Salpetersäure.

Die Analysen (Dr. Edlbacher und Dr. Lieb) ergaben:

- I. 3.738 mg Substanz hinterließen 0.8 mg Asche und gaben 0.82 mg H<sub>2</sub>O und 4.33 mg CO<sub>2</sub>.  
 II. 2.470 mg Substanz gaben bei 19° und 712 mm 0.33 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden <sup>2</sup>		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
	I	II	
Asche.....	2.14	—	—
H .....	2.43	—	1.04
C .....	31.59	—	29.06
N .....	—	14.64	14.53

<sup>1</sup> Der Aschengehalt rührte daher, daß die Substanz zur Trennung von beigemengter sirupöser Masse auf eine Tonplatte gestrichen worden war, wobei offenbar eine Salzbildung eintrat; die Schwerlöslichkeit der Verbindung läßt diese Trennungsmethode als überflüssig erscheinen, doch war sie leider zu spät erkannt worden.

<sup>2</sup> Bezogen auf aschehaltige Substanz

Die Analysen würden noch am ehesten auf die Bildung einer Trinitro- $\alpha$ -resorcyssäure hinweisen, eine Entscheidung könnten natürlich nur neue Versuche bringen. Solche Versuche wurden deshalb unterlassen, weil keine Substanz mehr zur Verfügung stand und mit Rücksicht auf den Zweck vorliegender Arbeit die Feststellung genügte, daß eine teilweise Nitrierung stattgefunden hatte.

b) 5 g  $\alpha$ -Resorcyssäure wurden in vollkommen reinem Äther gelöst und die für die Einführung einer Nitrogruppe berechnete Menge Salpetersäure (Dichte 1.4) tropfenweise zugesetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine blasige, zähe Masse, die nach Verreiben mit Wasser ein gelbes Pulver ungelöst zurückließ. Beim Umkrystallisieren desselben aus heißem Wasser wurden dunkelrote Nadeln erhalten, die beim Erhitzen sich gegen 210° unter Gasentwicklung zersetzen. In kaltem Wasser lösen sich die Krystalle nur schwer, hingegen sehr leicht in heißem, ebenso auch in Alkohol und Äther. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rötlichbraun.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

- I. (Dr. Schwinger) 3.975 mg Substanz gaben 0.91 mg H<sub>2</sub>O und 6.225 mg CO<sub>2</sub>.  
 II. (Dr. Edlbacher) 2.400 mg Substanz gaben bei 18° und 713 mm 0.155 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>6</sub>
	I	II	
C .....	42.71	—	42.21
H .....	2.56	—	2.51
N .....	—	7.10	7.06

Es war demnach Mononitro- $\alpha$ -resorcyssäure gebildet worden, allerdings war die Ausbeute sehr gering.

### Einwirkung von Salpetersäure auf $\gamma$ -Resorcyssäure [2, 6-Dioxybenzencarbonsäure (1)].

1 g  $\gamma$ -Resorcyssäure wurde mit Salpetersäure (Dichte 1.4) übergossen; nach Aufhören der äußerst stürmischen Reaktion



wurde Wasser zugesetzt und die so erhaltene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und dabei ein braunrotes Pulver erhalten, das unter dem Mikroskop auf einer Seite zugespitzte Nadeln erkennen ließ. Beim Erhitzen der Substanz trat allmählich Zersetzung ein, die bei  $240^{\circ}$  zu starkem Aufschäumen führte.

In Wasser löst sich die Verbindung schon in der Kälte in merklicher Menge, sehr leicht aber beim Erwärmen. Alkohol und Eisessig lösen auch in der Hitze nur geringe Mengen, hingegen ist Äther ein ziemlich gutes Lösungsmittel. Natriumcarbonat löst unter lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd.

Die Analyse (Dr. Edlbacher) führte zu folgenden Werten.

- I.  $4.23 \text{ mg}$  Substanz gaben bei  $18^{\circ}$  und  $714 \text{ mm}$   $0.599 \text{ cm}^3$  N.  
 II.  $3.34 \text{ mg}$  Substanz gaben bei  $18^{\circ}$  und  $714 \text{ mm}$   $0.476 \text{ cm}^3$  N.  
 III.<sup>1</sup>  $2.85 \text{ mg}$  Substanz gaben bei  $17^{\circ}$  und  $721 \text{ mm}$   $0.394 \text{ cm}^3$  N.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für		
	I	II	III	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_8$	$\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_{10}$	$\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9$
N . . . .	15.61	15.70	15.43	17.14	14.53	15.40

Es ist demnach voraussichtlich unter Abspaltung einer Hydroxylgruppe eine Trinitromonooxybenzoesäure gebildet worden.

### Einwirkung von Salpetersäure auf Gentisinsäure [2, 5-Dioxybenzencarbonsäure (1)].

$2 \text{ g}$  Gentisinsäure wurden in absolut wasser- und alkoholfreiem Äther gelöst und unter Eiskühlung die für die Einführung einer Nitrogruppe berechnete Menge Salpetersäure (Dichte  $1.4$ ) tropfenweise zugesetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde mit wenig Wasser verrieben und das ausgeschiedene gelbe Pulver sofort auf der Pumpe abfiltriert. Es liefert nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser kugelige,

<sup>1</sup> Diese Substanz war aus der Mutterlauge der ersten Ausscheidung gewonnen worden.

gelbe Krystalldrüsen, die bei  $230^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und auch in den übrigen physikalischen Eigenschaften mit der Nitrogentisäure von Klemenc übereinstimmen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I.  $0\cdot4141\text{ g}$  lufttrockene Substanz verloren bei  $105^{\circ}$   $0\cdot0630\text{ g H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup>  
 II.  $0\cdot3511\text{ g}$  bei  $105^{\circ}$  getrocknete Substanz gaben  $22\cdot8\text{ cm}^3\text{ N}$  bei  $18^{\circ}$  und  $738\text{ mm}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_6$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	14·97	—	15·21	—
N . . . . .	—	7·28	—	7·03

Die Ausbeute an reiner Nitrogentisäure betrug etwa 30% der theoretischen, dürfte sich aber bei größerer Verdünnung durch Äther noch etwas erhöhen lassen. Wird nach dem Verdunsten des Äthers mit dem Wasserzusatz längere Zeit gewartet oder mit dem Wasser zu lange stehen gelassen, so vermindert sich die Ausbeute beträchtlich, da, trotzdem mit den berechneten Mengen gearbeitet wurde, doch noch immer etwas freie Salpetersäure vorhanden ist, die dann oxydierend wirkt. Auch Verwendung von wasser- oder alkoholhaltigem Äther muß vermieden werden, da sonst das Gelingen der Reaktion in Frage gestellt wird.

<sup>1</sup> Klemenc erwähnt den Krystallwassergehalt der Nitrogentisäure nicht.