

Mitteilungen.

162. J. Biehringer und W. Borsum: Über die Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf *p*-Oxy-benzoesäure.

[Aus dem Chemisch. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. Juli 1915.)

Während das zuerst von A. W. Hofmann und Muspratt¹⁾ für die Gewinnung des Dinitrobenzols benutzte Gemisch von starker Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, worin Markownikoff die Anwesenheit einer Nitroschwefelsäure, $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$, annimmt²⁾, als Nitriersäure und auch als Oxydationsmittel³⁾ vielseitige Verwendung findet, ist die Lösung von salpetriger Säure in konzentrierter Schwefelsäure, in welcher sich nach der älteren, neuerdings von Raschig⁴⁾ wieder aufgenommenen Ansicht von A. Michaelis und Schumann⁵⁾ Nitrosulfonsäure, $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2$, nach Lunge Nitrosylschwefelsäure, $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$, befindet, in ihrer Wirkung auf organische Verbindungen noch wenig untersucht worden. Die letztere kann in verschiedener Richtung von statten gehen⁶⁾. Mit Phenolen liefert sie Nitrosophenole⁷⁾, welche dann weiter die Liebermannsche Farbenreaktion auf Phenole⁸⁾ geben, desgleichen mit Fluorescein⁹⁾; α -substituierte β -Ketonsäureester führt sie in α -Oximosäureester über¹⁰⁾ u. a. m. Auf der leichten Abspaltbarkeit der Nitrosogruppe beruht auch ihre Verwendung als Diazotierungsmittel¹¹⁾. In einer anderen Reihe von Fällen wirkt die Nitrosylschwefelsäure nitrierend; sie verwandelt z. B. Alizarin in ein »Nitroalizarin mit allen Eigen-

¹⁾ A. 57, 214 [1846].

²⁾ B. 32, 1444 [1899].

³⁾ z. B. zur Überführung von *o*-Nitrobenzylestern in *o*-Nitrobenzaldehyd (Eugen Fischer, D. R.-P. 48722 vom 17. Okt. 1888 ab; Friedlaender, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 2, 98), von 2.4.6-Trinitrotoluol in die Trinitrobenzoesäure (Chemische Fabrik Griesheim, D. R.-P. 77559 vom 7. Nov. 1893 ab; Frdl., Fortschritte 4, 34) usw.

⁴⁾ Z. Ang. 18, 1302 [1905].

⁵⁾ B. 7, 1075 [1874].

⁶⁾ Die Verwendung von Bleikammerkrystallen in anderen Lösungsmitteln ist hierbei nicht berücksichtigt.

⁷⁾ J. Stenhouse und C. E. Groves, B. 10, 274 [1877].

⁸⁾ C. Liebermann, B. 7, 248, 1098 [1874].

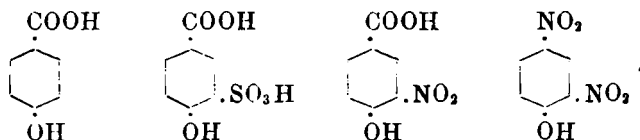
⁹⁾ Nicht weiter untersucht. Girard und Pabst, Bl. [2] 30, 532 [1878].

¹⁰⁾ L. Bouveault und R. Locquin, Bl. [3] 31, 1055, 1063 [1904].

¹¹⁾ z. B. E. und O. Fischer, A. 194, 270 [1878]; L. Gattermann, A. 393, 132 [1912]; O. N. Witt, B. 42, 2953 [1909].

schaften des Alizarinorange¹⁾, *p*-Oxybenzoesäure in 3-Nitro-4-oxybenzoesäure²⁾. Endlich kann sie auch als Oxydationsmittel dienen. Sie oxydiert z. B. Alkohol zu Acetaldehyd und Essigester, Glucose³⁾ u. a. und wird zur Oxydation der Leukobasen saurer Triphenylmethanfarbstoffe und zur Darstellung von solchen durch oxydierende Kondensation verwandt. So erzeugt sie aus Holzgeist (1 Mol) und Salicylsäure (3 Mol) die Aurintricarbonsäure⁴⁾; auch läßt sich durch sie Methylendisalicylsäure mit Phenolen und Derivaten von ihnen mit freier *para*-Stelle⁵⁾ und mit besetzter *para*-Stelle⁶⁾, mit Halogen- und Sulfoderivaten von Kohlenwasserstoffen⁷⁾, und mit Pyrazolonen⁸⁾ zu Farbstoffen der Aurinreihe kondensieren.

Eine eingehende systematische Prüfung der Produkte, welche bei der Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf einzelne chemische Verbindungen entstehen, ist hingegen bisher noch nicht durchgeführt worden. Wir haben dafür zunächst die *p*-Oxybenzoesäure gewählt, die schon einmal, wie erwähnt, von Deninger darauf untersucht wurde. Während dieser aber nur die Bildung von 3-Nitro-4-oxybenzoesäure feststellte, haben wir als Hauptprodukt 3-Sulfo-4-oxybenzoesäure, in etwas geringerer Menge die 3-Nitro-4-oxybenzoesäure und weiter eine kleine Menge von 2,4-Dinitrophenol gefunden:



Außerdem entstanden noch sehr geringe Mengen anderer Stoffe, die einer weiteren Untersuchung nicht zugänglich waren.

¹⁾ Nicht genauer untersucht. Girard und Pabst, a. a. O.

²⁾ A. Deninger, J. pr. [2] 42, 552 [1890].

³⁾ E. Berl, Z. Ang. 23, 2251 [1910].

⁴⁾ Joh. Rud. Geigy & Co., D. R.-P. 49970 vom 26. Febr. 1889 ab (Frld., a. a. O. 2, 50).

⁵⁾ N. Caro, B. 25, 939, 2671 [1892]; Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. 223337 vom 11. Mai 1909 (Frld., a. a. O. 10, 227), D. R.-P. 243086 vom 10. Dez. 1910 ab (Frld. 10, 230).

⁶⁾ Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. 230408 vom 5. Mai 1909 (Frld. 10, 226).

⁷⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R.-P. 234027 vom 25. März 1910 (Frld. 10, 231).

⁸⁾ Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. 230410 vom 12. Nov. 1909 ab (Frld. 10, 229).

Die Nitrosylschwefelsäure in konzentriert-schwefelsaurer Lösung hatte also sowohl sulfierend wie nitrierend gewirkt; dagegen konnte eine Nitrosierung, wie bei Phenolen, nicht festgestellt werden.

Ob die Tatsache, daß die Nitrosylschwefelsäure bald nitrosierend, bald nitrierend wirkt, auf einer Tautomerie, bezw. Desmotropie beruht, ob sie mit anderen Worten bald als wahre Nitrosylschwefelsäure, bald als Nitrosulfonsäure in Reaktion tritt, muß vorerst unentschieden bleiben.

Versuche.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung von 20 g *p*-Oxybenzoesäure in 250 g reiner, konzentrierter Schwefelsäure wurde innerhalb etwa 5 Minuten mit einer unter Kühlung bereiteten Lösung von 27 g Natriumnitrit in 250 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt, 7 Stunden lang bei 35—40° kräftig gerührt, wobei sich die Flüssigkeit rötlich färbte, und dann über Nacht sich selbst überlassen. Am folgenden Morgen wurde unter Wiedaranstellen des Rührwerks und äußerer Kühlung das Ganze mit Eisstückchen versetzt, wobei die Temperatur nicht über 40° stieg. Unter Abgabe einer großen Menge nitroser Gase schied sich hierbei ein gelber Niederschlag (A) ab, welcher, wie nachher zu zeigen sein wird, aus 3-Sulfo-oxy-benzoesäure, 3-Nitro-oxy-benzoesäure und 2,4-Dinitro-phenol bestand. Aus der von ihm abfiltrierten, gelbgefärbten Mutterlauge fiel bei mehrtägigem Stehen nochmals ein hellgelber Niederschlag (B) von 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure aus.

Der letztgenannte Niederschlag (B) wurde mehrmals aus Wasser, anfänglich unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiert. Er bildete dann hellgelbe Blättchen. Der Schmelzpunkt lag bei 182—183° und wurde durch Mischen mit reiner 3-Nitro-*p*-oxy-benzoesäure nicht geändert.

0.2035 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 749—750 mm).

$C_7H_5O_5N$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.78.

Es lag also reine 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure vor.

Der erste, beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Eisstückchen erhaltene Niederschlag (A) wurde in Natronlauge gelöst. Äther entzog dieser Lösung nur ganz geringe, zu weiterer Untersuchung nicht hinreichende Stoffmengen. Sie wurde sodann mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert, wobei der ganze entstandene Niederschlag in den Äther überging. Der ätherische Auszug wurde dann mit Sodalösung ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurden drei Lösungen erhalten, welche für sich weiter untersucht wurden:

1. die schwefelsaure, mit Äther ausgezogene Lösung,
2. die Sodalösung aus dem unter 1. erhaltenen Ätherauszug,
3. die zum Schluß übrig bleibende ätherische Lösung.

1. Die schwefelsaure Lösung. Sie wurde nach Entfernen der Schwefelsäure mit Chlorbarium zur Trockne verdampft und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser ausgezogen. Aus der Lösung schied sich ein krystallinischer Stoff aus, welcher trotz mehrmaliger Behandlung mit Salzsäure nicht aschefrei zu bekommen war und sich als das Mononatriumsalz einer Sulfo-*p*-oxy-benzoesäure erwies.

0.4624 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.1273 g Na_2SO_4 ¹⁾. — 0.2695 g Sbst.: 0.2584 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{SNa}$. Ber. Na 9.58, S 13.33.

Gef. » 8.91, » 13.15.

Eine Sulfo-*p*-oxybenzoesäure ist aus der *p*-Oxybenzoesäure von Klepl²⁾ durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, von Kölle³⁾ durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd erhalten worden; beide Produkte geben bei der Schmelze Protocatechusäure, weichen aber in ihren sonstigen Eigenschaften und denen ihrer Salze sehr von einander ab. Da uns die Umwandlung der von uns erhaltenen Sulfo-oxybenzoesäure in Protocatechusäure nicht gelang und auch das Verschmelzen derselben mit Alkaliformiat nicht zum Ziele führte, so haben wir die Gleichheit unserer Sulfosäure mit derjenigen Klepls durch Behandlung mit roter, rauchender Salpetersäure, die bei beiden dieselben Produkte lieferte, erwiesen.

12 g Sulfo-*p*-oxybenzoesäure (nach Klepl dargestellt), gelöst in 50 ccm Eisessig, wurden bei gewöhnlicher Temperatur langsam und unter stetem Umschwenken aus einer Bürette mit 22 g roter, rauchender Salpetersäure ($d = 1.52$) versetzt, wobei die Temperatur auf 33° stieg, und schließlich das Ganze noch $\frac{3}{4}$ Stunden auf 60° erwärmt. Dann wurde schnell abgekühlt, Wasser zugegeben, teilweise mit Natronlauge abgestumpft, ohne daß jedoch die Farbe durch Bildung von Natriumsalz ins Tiefgelbe umschlug, und gedämpft. Das Dampfdestillat wurde erschöpfend ausgeäthert, der Ätherauszug eingedunstet, noch mehrmals mit Wasser verdampft, um Essig- und Salpetersäure zu entfernen und dann aus Wasser krystallisiert.

Die in gelben Blättchen sich abscheidende Verbindung war 2.4-Dinitro-phenol vom Schmp. 114°, der auf Zusatz von reinem 2.4-Dinitrophenol ungeändert blieb.

Die bei der Dampfdestillation zurückbleibende Flüssigkeit wurde bis zur Krystallisation eingengt. Nach mehrmaligem Umlösen aus

¹⁾ bariumfrei.

²⁾ J. pr. [2] 28, 196 [1883].

³⁾ A. 164, 150 [1872].

Wasser wurden große, dünne, hellgelbe Tafeln erhalten, welche bei 237—238° schmolzen und bei 240—241° geringe Zersetzung zeigten. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Salkowski¹⁾ angegebenen Wert für 3.5-Dinitro-*p*-oxy-benzoesäure (235—237°) überein. Loring Jackson und Ittner²⁾ konnten ihn durch Umkrystallisation aus Weingeist auf 245° erhöhen, wozu unsere Stoffmenge nicht ausreichte.

In derselben Weise wurde dann auch die mit Hilfe von Nitrosylschwefelsäure gewonnene Sulfo-*p*-oxybenzoesäure nitriert, indem 20 g des Natriumsalzes in 500 g Eisessig und 150 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und genau wie vorhin mit 100 g roter, rauchender Salpetersäure behandelt wurden. Die bei der folgenden Dampfdestillation übergehende Flüssigkeit gab ebenfalls an Äther 2.4-Dinitro-phenol ab vom Schmp. 113—114°, der sich auf Mischen mit reinem 2.4-Dinitrophenol nicht änderte.

0.2417 g Sbst.: 32.2 ccm N (17°, 761 mm).

$C_6H_4O_5N_2$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.4.

Die bei der Dampfdestillation zurückbleibende Flüssigkeit wurde bis zur Krystallisation eingengt. Die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich nach geeigneter Reinigung ebenfalls als 2.4-Dinitrophenol (Schmp. 114—115°), das also trotz zweitägiger Dampfdestillation nicht völlig übergetrieben war. Aus der Mutterlauge wurde nach Zugabe von Chlorbarium in der Wärme ein rötlichgelber, beim Erkalten sich vermehrender, krystallinischer Niederschlag eines Bariumsalzes erhalten, welches, auf dem Platinblech erhitzt, verpuffte, aber kein auf ein einheitliches Salz stimmende Zahlen bei der Analyse lieferte³⁾. Es wurde mit Schwefelsäure in der Wärme zerlegt und die entstandene Lösung ausgeäthert. Die aus der Ätherlösung sich abscheidende 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure krystallisiert aus wenig Wasser in gelben Blättchen. Sie schmilzt bei 243—244° übereinstimmend mit der Angabe Loring Jacksons und Ittners, im Gemisch mit der aus Sulfo-*p*-oxybenzoesäure oben erhaltenen 3.5-Dinitrosäure bei 238—239°. Auf dem Platinblech verbrennt sie ruhig.

0.1749 g Sbst.: 20 ccm N (25°, 763 mm).

$C_7H_4O_7N_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.73.

Beide Sulfo-*p*-oxybenzoesäuren, sowohl die durch einfache Sulfurierung der *p*-Oxybenzoesäure entstehende, wie die bei Behandlung

¹⁾ A. 163, 37 [1872].

²⁾ Am. 19, 33 [1897].

³⁾ Die im Vakuum getrocknete, an sich nicht hygroskopische Substanz gab bei 190—195° 0.97 % H_2O ab, nahm aber beim Stehen an der Luft rasch wieder das ursprüngliche Gewicht an und enthielt 35.27 bzw. 35.36 % Ba.

mit Nitrosylschwefelsäure erhaltene, liefern mithin mit roter, rauchender Salpetersäure dieselben Produkte, sind also gleich. Sie ergeben einerseits 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (2.4-Dinitro-1-oxy-4-benzoesäure), andererseits unter Abspaltung des Carboxyls 2.4-Dinitrophenol. Da angenommen werden muß, daß dabei eine Nitrogruppe die Stelle des abgespaltenen Sulfonsäurerestes einnimmt, so hat letztere die *ortho*-Stelle zum Hydroxyl und die *meta*-Stelle zum Carboxyl inne in Übereinstimmung mit der orientierenden Wirkung beider Radikale.

2. Die Sodalösung. Die Sodalösung, welche beim Ausschütteln des ätherischen Auszugs in der eingangs beschriebenen Weise erhalten wurde, ergab nach dem Ansäuern, Ausäthern und Abdunsten des Äthers einen Rückstand, welcher nach mehrmaligem Umlösen in Wasser in hellgelben Blättchen vom Schmp. 182° krystallisierte und diesen auch beim Mischen mit 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure beibehielt. Letztere war also beim Verdünnen der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit mit Eis nur zum Teil ausgefallen.

3. Die Ätherlösung. Die nach der Behandlung mit der Sodalösung schließlich übrig gebliebene Ätherlösung lieferte nach dem Eindampfen und mehrmaligem Krystallisieren aus Wasser 2.4-Dinitrophenol vom Schmp. 111°, der sich beim Zumischen reinen 2.4-Dinitrophenols nicht änderte.

Die Nitrosylschwefelsäure hatte mithin unter Abspaltung der Carboxylgruppe stark nitrierend gewirkt.

Die 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure ist von L. Barth¹⁾ durch Lösen von *p*-Oxybenzoesäure in warmer, verdünnter Salpetersäure dargestellt worden; von Deninger²⁾ wurde sie erhalten durch Zugabe von 40° warmer, 62-prozentiger Schwefelsäure zu einem Gemisch von *p*-Oxybenzoesäure, Nitrit und Wasser und folgendem Erwärmen, oder bei eintägigem Stehen der kalt gemischten Reagenzien, andererseits auch durch Zugabe der Oxybenzoesäure zu einem Gemisch von Nitrit und Schwefelsäure mit folgender Erwärmung. Als Nebenprodukt beobachtete E. Diepolder³⁾ dabei gleich uns 2.4-Dinitrophenol, bei Deningers Verfahren immer, bei der Methode Barths, wenn man längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt.

¹⁾ Z., N. F. 2, 647 [1866]. P. Griess, B. 20, 408 [1887].

²⁾ J. pr. [2] 42, 552 [1890].

³⁾ B. 29, 1756 [1896].