Chemia.

866m.

Chem 765 ^h 4, 27.

BEITRÄGE

zur Kenntniss der

Binitrophenylsäure.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Universität Leipzig

von

Hans Gruner.

Leipzig

Druck von Fischer & Wittig.

1867.

51441

BEITRÄGE

zur Kenntnis der

Binitrophenylessäure.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

Universität Leipzig

von

Hans Gruner

Leipzig

Druck von Kesseler & Wittig

1887

Bekanntlich giebt die Phenylsäure drei Nitroderivate, welche sich durch folgende Eigenschaften leicht von einander unterscheiden lassen.

Die Mononitrophenylsäure ist die flüchtigste der drei Säuren. Man bereitet sie dadurch, dass man Phenylsäure mit wenig rauchender Salpetersäure und viel Wasser destillirt. Alle drei Nitrosäuren haben das Vermögen gemein organische Stoffe intensiv gelb zu färben.

Dagegen sind die Farben der Salze dieser Säuren ganz verschieden. Die Salze der Mononitrophenylsäure sind dunkelroth, die der Binitrophenylsäure meist orange und die der Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure) gelb.

Während eine Lösung von Binitrophenylsäure durch Zink und Schwefelsäure schön roth gefärbt und durch Zusatz von Ammoniak grün wird, entfärbt sich durch diese Reduction die Pikrinsäure und giebt mit Ammoniak eine rothe Färbung. Auch der Geschmack ist bei allen drei Nitrosäuren ein ganz verschiedener. Die Mononitrophenylsäure schmeckt süß, der Geschmack der Binitrophenylsäure anfangs ganz indifferent, wird erst später bitterlich, ganz intensiv bitter hingegen ist der der Pikrinsäure.

Laurent's Verfahren, Binitrophenylsäure aus dem bei 150—200° übergehendem Producte des Steinkohlentheeröls durch Zusatz von Salpetersäure, Auskochen der gebildeten festen Substanz mit Wasser, Binden der daraus abgeschiedenen krystallinischen Masse an Ammoniak oder Kali und Abscheiden der Nitrophenylsäure durch wenig Salpetersäure, darzustellen, hat den Uebelstand, dass das Gemisch leicht übersteigt und die Säure von den anhängenden Harztheilen schwierig zu befreien ist. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn eine sehr concentrirte wässerige Lösung reiner Phenyl-

säure allmählich und in kleinen Quantitäten so lange zu gewöhnlicher roher Salpetersäure (von etwa 1,4 spec. Gew.) unter fortwährendem Umschwenken gebracht wird, bis die Einwirkung auf die Säure nur noch schwach ist. Bei diesem Punkte scheidet sich in reichlicher Menge Binitrophenylsäure krystallinisch aus. Man befreit sie von der anhängenden Salpetersäure durch Waschen mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus Alkohol und Wasser um. Oftmals erhält man nach längerem Stehen der Mutterlauge die Säure in gut ausgebildeten Krystallen. Während ich die Mono- und Trinitrophenylsäure aus Wasser und Alkohol meist in Nadeln von mehreren Zollen Länge erhielt, krystallisirte die Binitrophenylsäure aus Alkohol in dünnen schwach gelb gefärbten Tafeln oder Blättchen, aus Wasser in faserig blätterigen fast farblosen Massen.

Bei der Darstellung dieses Nitrokörpers ist es nicht, wie Laurent angiebt, nöthig, gewogene Mengen von Salpetersäure und Oel anzuwenden. Vermeidet man bei der Operation starke Erwärmung, so wird plötzliches Ueberschäumen, Entweichen von salpetriger Säure und Bildung von Trinitrophenylsäure vermieden.

Die Säure gab mit nascirendem Wasserstoff die charakteristischen Reactionen, eine tief rothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Ammoniak in Grün überging; ihr Geschmack anfangs ganz indifferent, wurde erst später bitterlich. Eine Beimengung von Pikrinsäure hätte sich sogleich durch einen intensiv bitteren, Mononitrophenylsäure durch einen süsslichen Geschmack bemerkbar gemacht. — Die Flüchtigkeit der Säure ist etwas grösser als die der Pikrinsäure, bei etwa 70° geht Säure fort. Auch mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Die Schleimhäute werden durch sie sehr stark afficirt. Sie löst sich in der Siedehitze in 21 Theilen, bei 18° in 197 Th. und bei 0° in 7261 Th. Wasser *).

*) Die Löslichkeitsverhältnisse bestimmte ich durch Kochen einer überschüssigen Menge von Binitrophenylsäure mit Wasser, 24 Stunden langes Aussetzen und öfteres Umschütteln bei der angegebenen Temperatur, Abfiltriren und Wägen der beim Abdampfen einer bestimmten Menge von Flüssigkeit zurückbleibenden Säure.

Bei der grossen Flüchtigkeit der Mononitrophenylsäure war es mir nicht möglich analoge Löslichkeitsbestimmungen mit derselben vorzunehmen.

Die Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0,469 Grm. geschmolzener und im Exsiccator wohl getrockneter Säure gaben 0,674 Grm. CO_2 oder 0,183 Grm. C und 0,100 Grm. HO oder 0,011 Grm. H.

	Ber.	Gef.	Mittel von Laurent's Analysen
C_{12}	39,13 p.C.	39,19	39,19
H_4	2,18 "	2,36	2,30
N_2	15,21 "	—	17,76
O_{10}	43,48 "	—	42,75
	100,00 p.C.		100,00

Eine Stickstoffbestimmung wurde, da Kohlenstoff und Wasserstoff mit der berechneten Menge gut übereinstimmten, nicht vorgenommen.

Bei den nachstehenden Verbindungen wurde theils die Säure, theils die Base, theils der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Da sich stets ein Aequivalent Säure mit einem Aequivalent Base verbindet und ferner eine directe Wasserbestimmung, ausser beim Silbersalz, durch Trocknen bei 100° ohne Verlust an Säure unmöglich ist, so berechnete ich bei dem Chinin-, Nickel- und Mangansalz das Wasser aus der Differenz.

15,916 Grm. der wässrigen Lösung in der Siedhitze hinterliessen 0,756 Grm. Binitrophenylsäure.

101,600 Grm. der Lösung bei 18° 0,515 Grm. trockener Säure.

94,393 Grm. der Lösung, welche 24 Stunden in Eis gestanden, gaben 0,013 Säure.

Bei dieser Gelegenheit will ich zugleich die von mir gefundenen sehr verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse des bi- und trinitrophenylsauren Kalis anführen:

	Binitrophenylsaures Kali	Trinitrophenylsaures Kali
	lösen sich	
bei 0° in	58 Th.	440 Th. HO
" 20° "	19 "	273 " "

Binitrophenylsaures Silberoxyd,

wird erhalten durch Zersetzung von kohlensaurem Silberoxyd mit Binitrophenylsäure. Beim Umkrystallisiren zersetzt sich das Salz theilweise, es tritt freie Säure auf und die Lösung schwärzt sich in Folge von ausgeschiedenem metallischen Silber. Ist dem Salze freie Säure beigemenget, so trennt man diese durch partielles Auskrystallisiren. Zuerst scheidet sich die schwerer lösliche Binitrophenylsäure aus, darnach die Verbindung in kleinen mikroskopischen Nadeln, hierauf längere äusserst feine orangeroth gefärbte Nadeln, die jedoch wenig beständig sind, da sie sich auf dem Filter wieder in mikroskopische Nadeln metamorphosiren. In langen gelben glänzenden Nadeln wird das Salz erhalten durch Mischen verdünnter Lösungen von binitrophenylsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd und Verdunstenlassen. Die Krystalle schwärzen sich am Licht, sind in Wasser und Alkohol ziemlich schwer, nicht in Aether löslich, werden beim Erwärmen auf dem Platinblech roth und explodiren bei stärkerem Erhitzen sehr heftig. Bei 100° geht das Krystallwasser fort.

0,512 Grm. verloren bei 100° 0,018 Grm. Wasser und gaben 0,241 Grm. Chlorsilber. Diese entsprechen 0,194 Grm. oder 37,89 p.C. Silberoxyd. Mit diesen müssen sich 0,292 Grm. oder 37,03 p.C. Binitrophenylsäure verbunden haben. Da 0,018 Grm. Wasser 3,51 p.C. entsprechen, so ist das Verhältniss 1 : 1 : 1. Das Silbersalz enthält also ein Aequivalent Wasser.

Binitrophenylsaures Quecksilberoxyd

habe ich ebenfalls leicht durch Wechselersetzung von binitrophenylsaurem Kali und Quecksilberchlorid in kleinen gelben glänzenden Nadeln erhalten. Das Salz ist ungemein schwer in Wasser löslich.

Binitrophenylsaures Eisenoxydul

wird leicht durch Wechselersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul und binitrophenylsaurem Kali oder Ammoniak

in schönen grünen Farrenkraut ähnlichen Blättern von oft beträchtlicher Grösse erhalten. Das Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich. Die Analyse musste wegen der leichten Umwandlung des Oxyduls in Oxyd unterbleiben.

Binitrophenylsaures Nickeloxydul,

Wird Binitrophenylsäure mit sehr fein zertheiltem Nickeloxydulhydrat (durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung von Nickelchlorür mit vielem Wasser erhalten) zum Sieden erhitzt, so scheidet sich diese Verbindung in schönen grünen Nadeln aus, die sich jedoch beim öfteren Umkrystallisiren zersetzen.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 8 Aeq. Wasser.

0,744 Grm. gaben 0,099 Grm. oder 13,30 p.C. Nickeloxydul. Mit diesen haben sich 0,462 Grm. oder 62,09 p.C. Säure und 0,183 Grm. oder 24,56 p.C. Wasser verbunden.

Binitrophenylsaures Manganoxydul,

bildet sich leicht durch Zersetzen von kohlensaurem Manganoxydul und Binitrophenylsäure. Es krystallisirt in langen rosafarbenen Nadeln, die ähnlich dem Barytsalz zu grossen Büscheln vereinigt sind und ist in Wasser sehr leicht löslich.

1,229 Grm. des Salzes in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft, mit etwas Aether übergossen (zur Vermeidung von Explosion), wieder mit etwas Schwefelsäure geglüht, gaben 0,362 Grm. schwefelsaures Manganoxydul. Diesen entsprechen 0,170 Grm. oder 13,83 p.C. Manganoxydul. Mit diesen haben sich 0,838 Grm. oder 68,18 p.C. Säure und 0,221 Grm. oder 17,98 p.C. Wasser verbunden.

Demnach krystallisirt das Salz mit 5 Aeq. Wasser.

Binitrophenylsaures Chinin,

Dieses Salz scheidet sich in orangefarbenen zu grossen Büscheln vereinigten langen Nadeln aus einer concentrirten siedend heissen alkoholischen Lösung von Binitrophenylsäure und Chinin ab. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, aus dem es sich in hellgelben dünnen blätterigen Massen ausscheidet, ganz unlöslich in Aether. Erhitzt, röthet es sich und brennt dann ruhig bei noch höherer Temperatur ab.

0,311 Grm. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung gaben 0,420 Grm. Chiniumplatinchlorid*), diese entsprechen 0,184 Grm. oder 59,16 p.C. Chinin. Verbindet sich ein Aequivalent Binitrophenylsäure mit einem Aequivalent Chinin, so müssen in dem Salze 0,099 Grm. oder 31,83 p.C. Säure und 0,028 Grm. oder 9 p.C. Wasser enthalten sein. Daraus resultirt das Verhältniss 1 : 1 : 6.

Demnach enthält das Salz 6 Aeq. Wasser.

Binitrophenylsaures Aethyloxyd

(Dinitrophenetol. Dinitrosalithol),

stellte ich durch Wechselersetzung des binitrophenylsauren Silberoxyds mit Jodäthyl dar. Das Silbersalz wird mit überschüssigem Jodäthyl übergossen, erwärmt, das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und aus dem Rückstand mit kochendem Alkohol der binitrophenylsaure Aether ausgezogen. Jodsilber bleibt zurück. Durch Waschen mit Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Aether in langen fast farblosen Nadeln. Diese schwärzen sich am Licht und lösen sich etwas in Wasser, Jodäthyl und Benzin.

*) Formel nach Liebig: $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{ClH} + 2\text{Cl}_2\text{Pt}$.

Binitrophenylsaures Methyloxyd

(Dinitranisol. Cahours),

erhielt ich ganz analog dem vorhergehenden Verfahren, durch Wechselersetzung des binitrophenylsauren Silberoxyds mit Jodmethyl in langen sehr feinen Nadeln mit schwachem Stich ins Gelbliche.

Binitrophenylsaures Amyloxyd,

Zur Darstellung dieses Aethers versetzte ich Jodamyl mit einem Ueberschusse von binitrophenylsaurem Silberoxyd. Nach Zusatz von Alkohol destillirte ich ab und fällte aus dem Destillat durch Wasser den entsprechenden Aether als schweres farbloses Oel.

Binitrophenylsauren Harnstoff

versuchte ich darzustellen durch Mischen erwärmter alkoholischer Lösungen der Säure und Harnstoff, erhielt jedoch nur undeutlich krystallisirte Massen. Trotz wiederholtem Umkrystallisiren gelang es nicht, ein reines Product zu erhalten. Die Analyse zeigte einen zu grossen Kohlenstoffgehalt, während die Wasserstoffbestimmung zu gering ausfiel.

Ich erhielt 37,99 p.C. Kohlenstoff und 2,6 p.C. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 35,78 p.C. Kohlenstoff und 2,9 p.C. Wasserstoff.

Binitrophenylsäure und Naphtalin,

Diese Verbindung wird durch Zusammenbringen erwärmter alkoholischer Lösungen von Binitrophenylsäure und Naphtalin in schönen gelben Nadeln erhalten, oder auch sehr schön aus Lösungen der Säure und Naphthalin in Benzol. Die Verbindung ist in Aether löslich und krystallisirt aus siedend heissem Wasser in mikroskopischen farblosen Nadeln,

die sich beim längeren Kochen mit Wasser zersetzen, Naphthalin entweicht und das Wasser löst die Säure.

Bei der Analyse bestimmte ich die Binitrophenylsäure als Ammoniaksalz und verwandte dazu die aus erwärmter alkoholischer Lösung gewonnene Verbindung. Durch gelindes*) Digeriren von 1,500 Grm. der Krystalle mit verdünntem Ammoniak und langsamem Abdampfen der Flüssigkeit erhielt ich 0,962 Grm. binitrophenylsaures Ammoniak, während das Naphthalin entwich. Diese entsprechen 0,832 Grm. oder 55,47 p.C. Binitrophenylsäure.

Demnach wird als Formel für die Verbindung $C_{20}H_8$.

$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\} O$ zu schreiben sein.

	Ber.	Gef.
Naphthalin	42,24	—
Binitrophenylsäure	57,76	55,47
	100,00	

Diese Arbeit ist von mir im Laboratorio des Herrn Prof. Dr. Erdmann ausgeführt — es sei mir gestattet, demselben für den mir jederzeit gütigst ertheilten Rath und Beistand meinen wärmsten Dank auszudrücken.

Leipzig, den 12. Oktober 1867.

*) Das binitrophenylsaure Ammoniak ist in höherer Temperatur mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Chem. 866m.