

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 4.  
 Zeitschrift für analytische Chemie. XII. Heft 4.  
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 6.  
*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 10, 11.  
*Revue scientifique.* No. 37, 38.  
*Bulletin de l'Académie royale de Belgique.* Tome 37. No. 2.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 211. Heft 1—5.

## Mittheilungen.

### 108. H. Salkowski und G. Rehs: Ueber einige Abkömmlinge des $\beta$ -Dinitrophenols.

(Eingegangen am 16. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber den Zweck und das vorläufige Resultat der nachstehend beschriebenen Versuche hat der Eine von uns bereits vor Kurzem der Gesellschaft berichtet<sup>1)</sup>; im Folgenden geben wir einige nähere Details der Untersuchung.

Das erforderliche  $\beta$ -Dinitrophenol wurde genau nach den Angaben von Hübner und Schneider<sup>2)</sup> dargestellt, und zwar führten wir die Trennung der Barytsalze des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitrophenols in wässriger Lösung aus. (Die Trennung vermittelt Alkohol gab weniger befriedigende Resultate.) Die nicht unerheblichen, noch in den Mutterlaugen verbleibenden Reste des  $\beta$ -Salzes, welche aus denselben der ihnen beigemischten grossen Quantitäten von  $\alpha$ -Salz wegen nicht mehr durch Auskrystallisiren isolirt werden konnten, wurden nach einem Verfahren gewonnen, das sich auf die dankenswerthen genauen Löslichkeitsbestimmungen beider Baryt- und Kalisalze von Hübner und Schneider stützte und die Trennung der beiden Dinitrophenole bis auf einen beliebig zu verkleinernden Rest gestattete. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, dass man die in den Mutterlaugen enthaltenen Barytsalze durch Ausfällen mit kohlensaurem Kali in Kalisalze überführt das bei weitem überwiegende  $\alpha$ -Kalisalz zum grössten Theil durch Auskrystallisiren entfernt und die nun verbleibende Mutterlauge, welche beide Kalisalze in ziemlich gleicher Menge enthält, in gelinder Wärme (40—50°) mit Chlorbarium fällt, wodurch nur  $\beta$ -Barytsalz gefällt wird. Durch einmaliges Umkrystallisiren des einige Male mit kaltem Wasser gewaschenen Salzes ist dasselbe rein zu erhalten. Durch Wiederholung des Verfahrens kann man die Trennung beliebig weiter führen.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, 46.

<sup>2)</sup> Annal. der Chem. u. Ph. 167, 118.

$\beta$ -Dinitroanisol  $C_6 H_3 (NO_2)_2 OCH_3$ .

Reines  $\beta$ -Dinitrophenolkali wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses mit Jodmethyl zersetzt. Die Ausbeute an Dinitranisol ist am grössten, wenn man das Jodmethyl nicht mit Lösungsmitteln verdünnt. Dem Reaktionsprodukte wurde es durch Aether entzogen.

Das  $\beta$ -Dinitranisol bildet farblose, bei  $116^\circ$  schmelzende Nadeln, welche sich bei  $21^\circ$  in 110 Theilen Alkohol (90 pCt.) lösen. Die vergleichende Löslichkeitsbestimmung des  $\alpha$ -Dinitranisols (Schmp.  $86$ — $87^\circ$ ) ergab, dass sich 1 Theil unter denselben Umständen in 64 Theilen Alkohol löst.

 $\beta$ -Dinitrophenetol  $C_6 H_3 (NO_2)_2 OC_2 H_5$ .

Aus  $\beta$ -Dinitrophenolsilber durch Zersetzung mit Jodäthyl dargestellt, bildet es ebenfalls feine, farblose Nadeln, welche bei  $57$ — $58^\circ$  schmelzen.

 $\beta$ -Dinitroanilin  $C_6 H_3 (NO_2)_2 NH_2$ .

Bei gewöhnlicher Temperatur wird  $\beta$ -Dinitranisol von wässrigem Ammoniak nicht angegriffen. Erhitzt man es jedoch damit einige Stunden auf etwa  $130^\circ$ , so zeigen sich nach dem Erkalten die Röhren mit schönen, goldglänzenden Krystallblättern erfüllt. Dieselben brauchen nur mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt zu werden, um das  $\beta$ -Dinitranilin in völliger Reinheit darzustellen.

Das  $\beta$ -Dinitranilin bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, lange, dunkelgelbe Nadeln, welche bei  $138^\circ$  schmelzen. Es ist auch in heissem Alkohol schwer löslich. Die Löslichkeitsbestimmung in der Kälte ergab, dass sich bei  $21^\circ$  1 Theil in 192 Theilen Alkohol löst; das isomere  $\alpha$ -Dinitranilin (Schmp.  $175^\circ$ ) löste sich unter gleichen Bedingungen in 132 Theilen Alkohol. Aus  $\beta$ -Dinitrophenetol erhält man genau dieselbe Verbindung.

Di- und Tri(?)-nitrobenzol aus  $\beta$ -Dinitranilin.

Wie der Eine von uns früher mitgetheilt hat<sup>1)</sup>, wird das gewöhnliche ( $\alpha$ ) Dinitranilin schon bei gewöhnlicher Temperatur von salpetrigsäurehaltigem Alkohol zersetzt. Die Zersetzung des  $\beta$ -Dinitranilins gelingt nicht so leicht. Um sie auszuführen, wurde  $\beta$ -Dinitranilin, in Quantitäten von je 3 Gr. etwa, mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure fast gesättigt war, in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf ca.  $120^\circ$  erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck. Ihr Inhalt liess nach dem Abdestilliren des Alkohols ein braunroth gefärbtes Oel, das mit Wasser gewaschen und, da durch

<sup>1)</sup> Diese Ber. V, 873.

Abkühlen kein fester Körper daraus zu gewinnen war, einstweilen der Ruhe überlassen wurde. Nach ungefähr halbjährigem Stehen hatten sich in demselben zwei verschiedene Arten von Krystallen, harte Körnchen und feine, weiche Nadeln, gebildet, welche durch Abpressen von dem anhängenden Oel befreit, mechanisch getrennt und jedes für sich aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurden. Es wurden so einerseits gelbliche, zu federbartartigen Aggregaten vereinigte Nadeln von  $119^{\circ}$  Schmelzpunkt, von denen noch die Rede sein wird, andererseits gelbe, flache Nadeln erhalten, welche bei  $87^{\circ}.5$  schmolzen und sich überhaupt als gewöhnliches Dinitrobenzol erwiesen.

Das von den Krystallen abgepresste Oel wurde gesammelt und im Wasserdampfströme destillirt. Die Wasserdämpfe führten reichliche Mengen von Dinitrobenzol mit sich, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei  $87^{\circ}.5$  schmolz. Aus dem überdestillirten Wasser konnte ein weiterer Antheil durch Schütteln mit Aether gewonnen werden. Das mit Wasserdampf erschöpfte, an Menge noch ziemlich beträchtliche Oel wurde mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt (die dadurch entzogenen, wahrscheinlich phenolartigen Substanzen wurden durch Ansäuern wiederum in Gestalt eines Oels gefällt), gewaschen und mit heissem Alkohol behandelt. Es löste sich nur zum Theil unter Zurücklassung zäher, harzartiger Stoffe; aus der Lösung konnten bis jetzt keine definirbaren Substanzen abgeschieden werden.

Bei einem anderen Versuch wurde das nach dem Abdestilliren des salpetrigsäurehaltigen Alkohols zurückbleibende Oel sofort der Destillation im Wasserdampfströme unterworfen und hierbei reichliche Mengen nach dem Umkrystallisiren bei  $88^{\circ}$  schmelzenden Dinitrobenzols erhalten. Das rückständige Oel wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, das so gereinigte der Mischung durch Aether entzogen und durch Verdampfen desselben als ein gelbrother Syrup erhalten, welcher einstweilen der freiwilligen Krystallisation überlassen worden ist.

Das in verschiedenen Antheilen erhaltene Dinitrobenzol wurde noch durch Analyse und durch Reduktion mittelst Schwefelammonium, sowie mittelst Zinn und Salzsäure identificirt. Durch ersteres Reduktionsmittel wurde ein bei  $106-107^{\circ}$  schmelzendes Nitranilin (das „Paranitranilin“ schmilzt bei  $108^{\circ}$ ), durch letzteres nach dem Ausfällen mit  $H_2S$  ein Chlorid erhalten, das beim Destilliren mit gebranntem Kalk eine nur schwach röthlich gefärbte und ziemlich luftbeständige Base gab. Dieselbe blieb, sich selbst überlassen, flüssig, erstarrte jedoch sofort bei Berührung mit einer eben sichtbaren Spur Paraphenylendiamin und schmolz nun bei  $63^{\circ}$ , zeigte also alle Eigenschaften des Paraphenylendiamins.

Durch Vorstehendes ist hinreichend bewiesen, dass das aus  $\beta$ -

Dinitranilin erhaltene Dinitrobenzol mit dem einzigen bekannten identisch ist. Was die Ausbente betrifft, so blieb diese allerdings weit hinter der theoretischen zurück; bei dem zuletzt erwähnten Versuch wurden aus 8.5 Gr. Dinitranilin nur 2 Gr. Dinitrobenzol erhalten, und eine annähernd gleiche Menge mag in dem überdestillirten Wasser gelöst gewesen sein.

Es wurde oben ein bei 119<sup>0</sup> schmelzendes Nebenprodukt der zuletzt besprochenen Reaction erwähnt. Bei seiner geringen Menge konnten wir uns zu einer Analyse nur entschliessen, weil eben Nichts mehr zu erhalten war und die Substanz mit keiner bekannten im Verhalten übereinstimmte. Die Analyse ergab ein in Ansehung der geringen angewandten Menge (0.1078 Gr. gaben 0,1358 CO<sub>2</sub> und 0.0200 H<sub>2</sub> O) mit der Formel des Trinitrobenzols hinreichend übereinstimmendes Resultat (ber. 33.80 C und 1.41 H; gef. 34.36 C und 2.06 H). Wir verzichten selbstverständlich, auf diese Analyse hin die fragliche Substanz als Trinitrobenzol anzusprechen, doch sei bemerkt, dass weder ihr vollständig indifferentes Verhalten, noch ihre Bildungsweise gegen diese Auffassung spricht. Jedenfalls war sie kein isomeres Dinitrobenzol.

### 109. H. Salkowski: Ueber die Constitution des Dinitrobenzols.

(Eingegangen am 16. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In vorstehendem Aufsätze ist nachgewiesen worden, dass das  $\beta$ -Dinitrophenol durch Eliminirung der OH-Gruppe in gewöhnliches Dinitrobenzol übergeht. Für das isomere  $\alpha$ -Dinitrophenol ist derselbe Uebergang schon seit längerer Zeit bekannt<sup>1)</sup>. Es folgt hieraus, wie ich bereits in meiner letzten Mittheilung ausgeführt habe, ohne jede weitere Voraussetzung, dass dem so lange als Para-Derivat angesehenen Dinitrobenzol die 1.4 Stellung nicht zukommen kann.

Wie man bemerken wird, ist mein Beweis dem von Wurster und G. Ambühl<sup>2)</sup> gegebenen vollkommen analog. Die genannten Forscher haben nachgewiesen, dass zwei verschiedene Dinitrobenzoesäuren dasselbe Phenylendiamin, ich habe gezeigt, dass zwei verschiedene Dinitrophenole dasselbe Dinitrobenzol geben.

Nimmt man hiezu die andern von Wurster<sup>3)</sup>, Fittig<sup>4)</sup> und mir<sup>5)</sup> gegebenen Beweise gegen die 1.4 Stellung des Dinitrobenzols,

<sup>1)</sup> Die betreffenden Angaben werde ich gelegentlich an einem anderen Orte zusammenstellen.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VII, 213.

<sup>3)</sup> Diese Ber. VI, 1542.

<sup>4)</sup> Diese Ber. VII, 179.

<sup>5)</sup> Diese Ber. VII, 42.