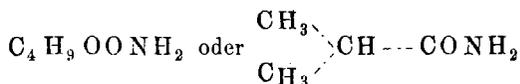


dende ölige, vermuthlich das entsprechende Pinakon enthaltende Produkte, welche jedoch bisher, ebensowenig wie die bei der Darstellung des secundären Heptylalkohols gewonnenen, in eine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnten.

Schliesslich möchte ich noch des Isobutyramids



Erwähnung thun, welches aus dem bei der Darstellung der Isobuttersäure gewonnenem isobuttersaurem Isobutyl durch Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei 170° dargestellt wurde. Dasselbe krystallisirt in dünnen, schuppenförmigen, glänzenden Krystallen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der krystallinischen Verbindung wurde bei 124.5°, der der sublimirten bei 122° gefunden, ich halte jedoch den ersteren, obschon er sonderbarer Weise um 9.5° höher liegt als der des normalen Butyramids, für richtiger, da bei der Sublimation eine kleine Menge des Amids sich zersetzt haben kann.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., im August 1874.

396. A. Rinne und Th. Zincke: Ueber Orthodinitrobenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In diesen Berichten (Bd. VII, S. 869) haben wir ein neues Dinitrobenzol beschrieben, welches neben dem schon länger bekannten beim Nitriren von Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure entstanden war, und das, seinen Reductionsprodukten zufolge, der Parareihe angehören musste. Jetzt ist es uns gelungen, auch noch das dritte, der Orthoreihe angehörige Dinitrobenzol aus dem auf erwähnte Weise gewonnenen rohen Dinitrobenzol abzuscheiden und in völlig reinem Zustande darzustellen.

In der citirten Abhandlung haben wir erwähnt, dass sich nach dem Auskrystallisiren des Metaderivates aus der alkoholischen Mutterlauge krystallinische Krusten absetzen, welche das Paraderivat enthalten. Die neben diesem letzteren noch vorhandene Substanz schien uns damals wesentlich aus dem gewöhnlichen Dinitrobenzol zu bestehen; wir konnten sie jedoch, wie sich bald zeigte, nicht auf den richtigen Schmelzpunkt bringen; nach mehrmaligem Auskrystallisiren aus reinem Alkohol lag derselbe ziemlich constant bei 57—60° und die ausgeschiedenen Krystalle hatten leidlich das Ansehen einer reinen Ver-

bindung. Dies musste natürlich zu der Vermuthung führen, dass hier das zur Zeit noch unbekannte, aller Wahrscheinlichkeit nach niedrig schmelzende Orthoderivat vorlag, oder dass neben den beiden Dinitrobenzolen ein Trinitroderivat gebildet worden war. Wir haben in Folge dessen ganz systematisch umkrystallisirt und verschiedene Lösungsmittel in Anwendung gebracht. Mehrmaliges Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt sehr bald auf 100—105°, die ausgeschiedenen Krystalle hatten aber keineswegs das Ansehen einer reinen Verbindung; weiteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser führte ebenfalls nicht zum Ziel, die Anwendung einer verdünnten Essigsäure (gewöhnliches 25 pCt. Acet. concentr.) gab dagegen in verhältnissmässig kurzer Zeit ein ganz reines Produkt, dessen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln sich nicht änderte.

Die so erhaltene Verbindung ist in der That ein Dinitrobenzol, wie die folgenden Analysen zeigen:

- I. 0.1806 Grm. Subst. lieferten 0.2823 Grm. CO₂ und 0.0492 Grm. H₂O.
 II. 0.1664 Grm. lieferten 0.2605 Grm. CO₂ und 0.47 Grm. H₂O.
 III. 0.1747 Grm. gaben 26.5 CC. N bei 20° und 750 Mm. Barometerstand.

Berechnet für C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂ .		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	42.85	42.63	42.69	—
H	2.38	3.02	3.13	—
N	16.66	—	—	17.13.

Dieses Dinitrobenzol unterscheidet sich in vielen Beziehungen von den beiden anderen. Es schmilzt bei 117—118°, sublimirt in höherer Temperatur in schönen, farrenkrautartig verzweigten Blättchen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen (in heissem Alkohol ist es leicht löslich, aber scheinbar doch nicht so leicht wie die Metaverbindung; die Paraverbindung ist bedeutend schwerer löslich); auch in heissem Wasser, worin die Paraverbindung fast unlöslich ist, löst es sich in geringer Menge. Aether, Benzol, Chloroform und kalter Alkohol lösen es ebenfalls, aber nach vergleichenden Versuchen augenscheinlich weniger leicht wie das Metaderivat.

Aus heissem Wasser krystallisirt es in langen, farblosen, meist undurchsichtigen Nadeln, aus heisser verdünnter Essigsäure werden ebenfalls Nadeln erhalten, dieselben sind gezackt und bestehen aus Aggregaten kleinerer Krystalle; sie wachsen häufig feder- oder fächerförmig zusammen und bilden dadurch gestreifte Blättchen.

Aus einer Lösung in Alkohol, Benzol oder Chloroform kann das dritte Dinitrobenzol in gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen er-

halten werden, welche dem rhombischen oder monoklinen Systeme angehören dürften¹⁾).

Auf Grund der Kekulé'schen Benzoltheorie musste dieses Dinitrobenzol trotz seines hohen Schmelzpunktes der Orthoreihe angehören; es musste sich einerseits durch H_2S in das Orthonitranilin, andererseits durch Sn und HCl in das Griess'sche Phenylendiamin überführen lassen. Dies ist in der That der Fall; die letztere Reaction verläuft ganz glatt und liefert ein Phenylendiamin, welches in allen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Sublimirbarkeit, Verhalten gegen Fe_2Cl_6) mit dem Griess'schen übereinstimmt; die erstere Reaction dagegen verläuft weniger einfach; nur ein Theil des angewandten Dinitrobenzols geht beim Behandeln der Lösung in alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff in Nitranilin über, der bei Weitem grösste Theil wird hierbei in einen Körper verwandelt, welcher in heissem Wasser schwer löslich ist, daraus in gelblichen, ziemlich hoch schmelzenden (über 170^0) Nadeln krystallisirt und neben Stickstoff noch Schwefel enthält. Unser Vorrath an Dinitrobenzol hat nicht gestattet, diesem Körper schon jetzt mehr Aufmerksamkeit, welche er vielleicht verdient, zu schenken, wir müssen dieses späteren Untersuchungen vorbehalten. Die Trennung desselben von dem zugleich entstandenen Nitranilin hat keine Schwierigkeiten, da letzteres in heissem Wasser löslich ist und sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren lässt. Das erhaltene Nitranilin schmolz beim ersten Schmelzversuch bei $70-71^0$, beim zweiten bei nahezu 70^0 , während der Eine von uns früher nur 66^0 gefunden hatte; es veranlasste uns dieses, die Schmelzpunktbestimmungen mit dem aus Orthobromnitrobenzol erhaltenen Nitranilin zu wiederholen; sämmtliche Produkte schmolzen höher als 66^0 , die reineren beim ersten Mal zwischen $71-72^0$, beim zweiten Male bei $70-71^0$, so dass also der frühere Schmelzpunkt als irrhümlich zu corrigiren ist.

Weitere Umwandlungen haben wir mit dem Dinitrobenzol nicht für nöthig erachtet, da die beiden Reductionsversuche genügen, die Stellung der beiden NO_2 -Gruppen festzustellen. Was endlich die Entstehungsverhältnisse der drei Dinitrobenzole anbelangt, so sind zwei vielleicht direct durch den Eintritt von $2NO_2$ in C_6H_6 entstanden, das dritte möglicherweise aus vorhergebildetem Nitrobenzol, dessen Nitrogruppe auf eine neu hinzutretende immerhin von Einfluss sein kann.

Nachschrift. Im Begriff, die obige Notiz abzuschliessen, erhalte ich die letzte Nummer der Gazzetta chimica italiana (Palermo, 5. Oct. 1874), in welcher Körner eine längere Abhandlung über

¹⁾ Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, alle drei Dinitrobenzole in messbaren Krystallen zu erhalten, deren Messung einen werthvollen Beitrag zu den von Groth begonnenen Untersuchungen liefern könnte.

substituirte Benzole veröffentlicht. Körner beschreibt hierin bereits das oben erwähnte Dinitrobenzol, welches er durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Nitrobenzol neben dem gewöhnlichen erhielt und in ähnlicher Weise reinigte. Körner's Beobachtung stimmt mit der unsrigen völlig überein. Der Schmelzpunkt des Orthodinitrobenzols wird zu 117.9° , der des Orthonitranilins zu 71.50° angegeben. Körner sagt dann noch, dass sich das besprochene Dinitroderivat nur schwer und nur bei Anwesenheit von viel Alkohol und Anwendung von Wärme in das Nitranilin überführen liesse, erwähnt aber eines schwefelhaltigen Körpers nicht; möglicherweise ist also der letztere nur ein Zwischenprodukt, welches bei weiterer Behandlung mit H_2S in Nitranilin übergeht.

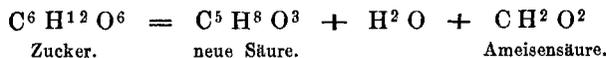
Die umfangreiche, mit Aufwand von viel Material und Mühe ausgeführte Arbeit Körner's wird voraussichtlich noch zu manchen Discussionen Veranlassung geben, denen ich hier nicht vorgreifen will. Nur dem Gefühl des Bedauerns möchte ich hier noch Ausdruck geben, dass Körner nicht rückhaltlos die jetzt in Deutschland zur Geltung gelangte Nomenclatur angenommen hat, sondern Ortho, Meta und Para in ganz anderer Weise gebraucht. Gelingt es nicht, hierüber eine allgemeine Verständigung zu erzielen, so wird schliesslich nichts anderes übrig bleiben, als zu der gefährlichen Nomenclatur durch Zahlen (1. 2, 1. 3 u. s. w.) seine Zuflucht zu nehmen.

Th. Z.

397. A. Freiherr v. Grote und B. Tollens: Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure.

(Eingegangen am 15. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir die ersten Resultate einer Untersuchung der aus Rohrzucker mit Schwefelsäure entstehenden Produkte veröffentlicht. Wir waren zu einer Säure von der Formel $C^5 H^8 O^3$ gelangt und stellten die Gleichung:



Zucker.

neue Säure.

Ameisensäure.

auf, nach welcher die neue Säure aus Zucker durch Verlust von Wasser und Ameisensäure entsteht.

Wir können die mitgetheilten Resultate jetzt völlig bestätigen. Es entsteht die bezeichnete Säure mit Leichtigkeit, und zwar aus dem zuerst durch Invertirung des Rohrzuckers gebildeten Links-Fruchtzucker; sie krystallisirt in schönen Blättern, ist destillirbar, und ihre Salze sind grösstentheils schön krystallisirt.

Was den in unserer früheren Notiz berührten Zusammenhang mit der

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 390; Journal f. Landw. 1873, S. 373.