

Die Elementaranalyse gab Zahlen, welche sehr gut der Formel  $C_{14}H_9O$  ( $C_2H_3O$ ) entsprechen.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{16}$	192	81.35	80.91
$H_{12}$	12	5.08	5.15
$O_2$	32	13.57	—
	236	100.00.	

Um den Methyl- und Aethyl-Aether des Phenanthrols zu erhalten, wurde dasselbe mit der berechneten Menge Aetzkali und Jodmethyl resp. Aethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° erhitzt.

In beiden Fällen wurden ölige Produkte erhalten, über welche ich demnächst Näheres berichten werde.

Aus den stark braun gefärbten Mutterlaugen des eben beschriebenen Phenanthrols schieden sich beim Stehen feine, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Nadeln aus, die sehr häufig aus Benzol und zuletzt aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther krystallisirt, flache, glänzende Nadeln von röthlicher Farbe darstellten, deren Schmelzpunkt bei 123—124° (uncorr.) lag. Die Vermuthung, dass dieser Körper ein Isomeres des Phenanthrols sei, wurde durch die Analyse nicht bestätigt. Nach den erhaltenen Zahlen kann derselbe viel eher ein Dioxiphenanthren sein.

Ich übergebe diese fragmentarische Mittheilung der Oeffentlichkeit, um nur die weitere Bearbeitung des Phenanthrols und seiner Derivate zu reserviren.

Königsberg i. P., Univ.-Laborat., 29. Juni 1877.

### 324. H. Salkowski und C. Rudolph: Ueber die Constitution der Dinitroanissäure und ihrer Abkömmlinge.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Der Eine von uns hat vor längerer Zeit angegeben<sup>1)</sup> dass beim Kochen von Dinitroanissäure mit Salpetersäure dasselbe ( $\alpha$ -) Dinitroanisol entstehe, wie bei gleicher Behandlung der Mononitranissäure und hat die Schwierigkeiten hervorgehoben<sup>2)</sup>, welche sich der theoretischen Erklärung dieses Verhaltens entgegenstellen. Die Wiederaufnahme jener Versuche mit einem reichlicheren Material, als damals zu Gebote stand, hat nun alsbald ergeben, dass die frühere Angabe auf einem Irrthum beruht, wengleich auf einem anderen, als Petersen<sup>3)</sup> vermuthete. Reine Dinitroanissäure wird nämlich von kochender starker

1) Diese Ber. V, 372; VI, 608.

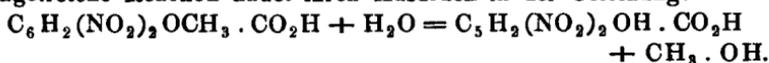
2) Diese Ber. VII, 375.

3) Diese Ber. VI, 372.

Salpetersäure gar nicht verändert; das früher erhaltene Dinitranisol verdankte seine Entstehung einer Beimischung von Mononitroanisäure. Zur Feststellung der Constitution der Dinitranissäure und ihrer Derivate waren somit neue Thatsachen beizubringen und das Studium des Verhaltens der Dinitranissäure gegen Wasser bei Temperaturen oberhalb 100° hat uns diese Thatsachen geliefert.

Zur Darstellung der Dinitroanisäure haben wir folgenden Weg eingeschlagen. Reine Nitranissäure vom Schmelzpunkt 189° wurde in Antheilen von je 40 Gr. in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 Gr. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 und 160 Gr. englischer Schwefelsäure eingetragen. Trotz der Kühlung fand hierbei immer Kohlensäureentwicklung statt. Nach 48stündigem Stehen hatte sich der grösste Theil der Dinitranissäure in feinen Nadelchen abgeschieden und wurde auf einem durch einen Platinconus verschlossenen Trichter gesammelt. Aus dem Filtrat konnte durch Eingiessen von Wasser ein weiterer Antheil, gemischt mit Di- und Trinitroanisol gewonnen werden. Die Dinitranissäure wurde durch Lösen in verdünnter, kalter Sodalösung, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie schmolz bei 181—182° und gab bei der Analyse 39.28 pCt. C. und 2.69 pCt. H (berechnet 39.67 C und 2.48 H).

Wir erhitzen die so erhaltene Dinitranissäure zunächst mit dem mehrfachen Gewicht Wasser 5 Stunden lang auf 150°. An die Stelle der langen Nadeln der Dinitranissäure waren die charakteristischen Tafeln der Dinitroparaoxybenzoësäure getreten; dieselben wurden aus Wasser umkrystallisirt und lieferten bei der Analyse die richtigen Zahlen (Gef. 36.58 C und 1.91 H; ber. 36.84 C und 1.75 H). Die eingetretene Reaction findet ihren Ausdruck in der Gleichung:



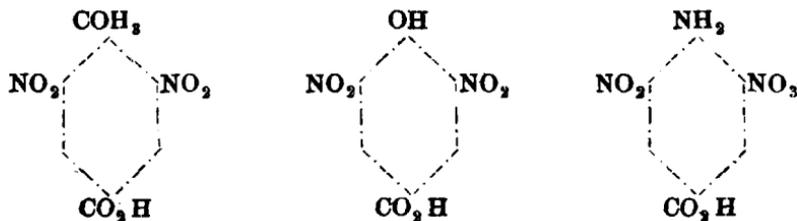
Setzt man das Erhitzen der Röhren länger fort und erhöht zugleich die Temperatur auf 170°, so verschwinden auch die Krystalle der Dinitroparaoxybenzoësäure, um einer festen, unter Wasser lange vor dem Siedepunkte desselben schmelzenden Masse Platz zu machen. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure. Durch Auflösen des Röhreninhaltes in kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren der hierbei entstehenden Natronsalze erhält man leicht ein Salz, dessen Eigenschaften mit denen des  $\beta$ -Dinitrophenolnatriums übereinstimmen. Die schön rothen Nadeln lieferten im lufttrockenen Zustande folgende analytische Daten:

	Berechnet für	Gefunden.
	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{ONa} + 3\text{H}_2\text{O}.$	
$\text{H}_2\text{O}$	20.77	20.95
$\text{Na}$	8.85	8.79.

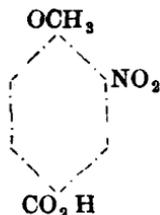
Die aus dem Natronsalz abgeschiedene Säure schmolz bei 63—64°. Es ist demnach die Entstehung von  $\beta$ -Dinitrophenol aus Dinitro-

paraoxybenzoësäure resp Dinitroanissäure nicht zu bezweifeln. Ein isomeres Dinitrophenol wurde nicht beobachtet. Ausser  $\beta$ -Dinitrophenol kommt in den oben erwähnten Natronsalzen nur noch unveränderte Dinitroparaoxybenzoësäure in geringer Menge nachgewiesen werden.

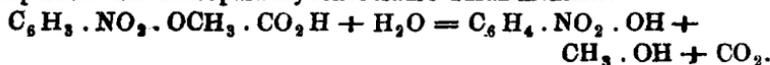
Da die Anissäure der Parareihe angehört, das  $\beta$ -Dinitrophenol aber beide Nitrogruppen in benachbarter Stellung zum Hydroxyl enthält<sup>1)</sup>, so ergeben sich ohne Weiteres folgende Formeln für die Dinitroanissäure, Dinitroparaoxybenzoësäure, Dinitroparamidobenzoësäure (Chrysanissäure) u. s. w.:



Im Besitze grösserer Mengen von Nitroanissäure haben wir auch das Verhalten dieser Säure beim Erhitzen mit Wasser unter erhöhtem Druck untersucht. Da die Constitution der Nitroanissäure durch die Formel



wiedergegeben werden kann, so war nach den Ergebnissen der vorstehenden Versuche mit Dinitroanissäure die Entstehung von Nitroparaoxybenzoësäure und Orthonitrophenol zu erwarten. Bei unseren Versuchen haben wir trotz vielfach abgeänderter Bedingungen nur die Bildung von Orthonitrophenol beobachten können, so dass die Annahme nicht ungerechtfertigt erscheint, dass die zur Verseifung der Mononitroanissäure durch Wasser erforderliche Temperatur mit der Zersetzungstemperatur der Nitroparaoxybenzoësäure zusammenfällt:



In relativ grösster Menge erhielten wir das flüchtige Nitrophenol, wenn wir die mit Nitroanissäure und Wasser beschickten Röhren 8 bis 10 Stunden lang auf 220° erhitzen. Durch Destillation des theil-

<sup>1)</sup> H. Salkowski, diese Berichte VII, 374.

weise verkohlten Röhreninhaltes mit Wasserdämpfen wird das flüchtige Nitrophenol in reinem Zustande gewonnen (Schmelzpunkt  $45^{\circ}$ ). Analysirt wurde das Kalisalz.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OK + \frac{1}{2}H_2O$ .	
H <sub>2</sub> O	4.84	15.10
K	21.01	21.26

Die nach dem Uebertreiben des Nitrophenols zurückbleibende Säure war unveränderte Nitroanissäure, wovon wir uns durch eine Analyse überzeugten.

Königsberg i. Pr., Univ.-Laborat., d. 29. Juni 1877.

### 325. H. Salkowski: Ueber Doppelsalze zweier organischer Säuren.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte S. 24 habe ich ein Barium-Doppelsalz der Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure beschrieben und Versuche zur Darstellung analoger Verbindungen in Aussicht gestellt. Es ist mir erst jetzt möglich gewesen, einige Versuche in dieser Richtung auszuführen, und ich erlaube mir, das Resultat derselben der Gesellschaft in Kürze mitzutheilen.

Ich habe zunächst die Darstellung des dem obigen Bariumsalz entsprechenden Strontium- und Calciumsalzes ins Auge gefasst, und bin in der That zu dem erstrebten Ziele gelangt. Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure wurden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogen und in der Wärme mit Strontium- resp. Calciumcarbonat unter Anwendung von so viel Wasser behandelt, dass die filtrirten Lösungen beim Abkühlen klar blieben. Die Lösungen wurden dann der Krystallisation durch freiwillige Verdunstung an der Luft überlassen.

Aus der Strontianlösung krystallisirt zuerst nur paranitrobenzoësaures Strontium in großen Blättern; erst aus der stark concentrirten Mutterlauge schieden sich kleine Drusen in geringer Menge ab, die sich durch die Analyse als das gesuchte Doppelsalz erwiesen. Es unterscheidet sich von dem Bariumsalz durch den Gehalt an Krystallwasser, welcher 1 Mol. entspricht.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_6H_4(NO_2)CO_2 \cdot Sr \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$ .	
H <sub>2</sub> O	4.59	4.48
Sr	22.29	22.21

Die aus dem Salze abgeschiedene Säure schmolz recht scharf bei  $192^{\circ}$ , also bei derselben Temperatur wie die Säure des Bariumdoppelsalzes.