

sich aus der kurzen Beschreibung ersehen lässt, verschieden von dem oben erwähnten Hexamethylparaleukanilin ist. Wir beabsichtigen, beide Verbindungen noch direkt mit einander zu vergleichen.

Die vorliegende Bildungsweise des Methylvioletts scheint uns ein wesentlicher Beitrag für die Aufklärung der complicirten Reaction zu sein, durch welche derselbe Farbstoff aus dem Dimethylanilin entsteht. Wir haben nämlich früher ¹⁾ die Ansicht geäußert, dass bei diesem Oxydationsprocess zunächst aus einem Theile des Dimethylanilins die Methylgruppen losgelöst werden und nach vorhergegangener Oxydation vielleicht zu Ameisentaldehyd oder Ameisensäure mit drei weiteren Molekülen Dimethylanilin nach Art der Baeyer'schen Synthesen zu Hexamethyltriamidotriphenylmethan zusammentreten. Letzteres sollte dann bei fortgesetzter Oxydation unter nachmaliger Abspaltung einer Methylgruppe in den violetten Farbstoff umgewandelt werden.

Durch die Resultate der vorliegenden Untersuchung hat diese Interpretation sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es erübrigte nur noch, die Loslösung von Methylgruppen direkt aus dem Dimethylanilin experimentell nachzuweisen. Dies gelingt mit der grössten Leichtigkeit bei der Oxydation der Base mit Braunstein und Schwefelsäure, wobei sofort beträchtliche Mengen Ameisentaldehyds gebildet werden.

Versetzt man eine Lösung von Dimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure mit Braunstein, so findet schon bei einer Temperatur von 30—40° die Bildung violetter Farbstoffe statt, und bei der Destillation der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit erhält man eine verdünnte Lösung von Ameisentaldehyd. Die Menge des letzteren ist begreiflicherweise ziemlich gering, da wohl der grösste Theil sofort zur Bildung von Condensationsprodukten verbraucht wird.

554. A. Bantlin: Ueber Metanitrophenol und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 18. November.)

Im Jahre 1874 wurde das Metanitrophenol von Fittig und mir zuerst dargestellt ²⁾. Nach längerer Unterbrechung habe ich dessen eingehende Untersuchung wieder aufgenommen und bin zu Resultaten gelangt, die ohne den Abschluss der Arbeit abzuwarten, heute schon interessant genug sind, um in Nachstehendem veröffentlicht zu werden.

¹⁾ Diese Ber. XI, 1081 und Liebigs's Annalen 194, 295.

²⁾ Diese Berichte VII, 179.

Darstellung des Metanitrophenols.

Man löst Metanitroanilin in so viel verdünnter Schwefelsäure, dass beim Abkühlen ein dicker Krystallbrei von schwefelsaurem Salz entsteht; hiezu wird unter guter Abkühlung und stetem Umschütteln eine concentr. Lösung von salpetrigsaurem Kali bis zur völlig klaren Lösung zugesetzt, und die gebildete Diazoverbindung durch Kochen mit viel verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Auf 10 g Nitroanilin wurden $1\frac{1}{2}$ Liter Schwefelsäure (1:10) genommen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung filtrirt man die gelbe Lösung des Nitrophenols von wenig dunklem Harze ab und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt nach dem Abdestilliren ein röthliches Oel, aus welchem sich beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator harte, gelbe Krystalle von Metanitrophenol abscheiden. Die Mutterlauge gibt weitere, unreinere Krystallisationen, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder conc. Salzsäure leicht rein erhalten werden. Die Ausbeute an Nitrophenol ist unter diesen Bedingungen eine sehr gute. Aus 500 g Nitroanilin erhielt ich ca. 350 g reines Nitrophenol, also 70 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Metanitrophenol ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und verdünnten Säuren leichter löslich. Es krystallisirt aus Aether in schönen, dicken, schwefelgelben Krystallen, aus Schwefelkohlenstoff federartig, aus heiss concentrirten, wässrigen Lösungen fällt es als hellgelbes Oel aus, das erst bei ca. 60° erstarrt, beim Verdunsten einer kalten, wässrigen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln. Es schmilzt bei 96° . Unter gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht, bei 70 mm Vacuum aber unzersetzt destilliren und siedet dann bei einer Temperatur von 194° . Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Aus kohlensauen Salzen treibt es die Kohlensäure aus und bildet schöne Salze.

Das Kaliumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in orangefarbigem, platten Nadeln, giebt sein Krystallwasser bei 100° vollständig ab und wird dabei dunkelroth.

Das Silbersalz fällt aus conc. Lösungen des Kaliumsalzes auf Zusatz von salpetersaurem Silber als braunrother Niederschlag aus, der sich beim Kochen zersetzt.

Metanitroanisol.

Bisher wurden zur Darstellung der Nitroanisole die Silbersalze mit Jodmethyl behandelt. Ich habe gefunden, dass sich die Anisole ebenso leicht aus den Kaliumsalzen darstellen lassen, indem man die Lösungen der Kalisalze in Alkohol mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler kocht. Nach beendigter Reaction wird Alkohol und Jodmethyl abdestillirt, das Anisol mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Es ist direkt rein.

Auf diese Art dargestelltes Metanitroanisol krystallisirt aus Alkohol in farblosen, platten Nadeln, die bei 38° schmelzen. Es siedet unzersetzt bei 254° . Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig, in Wasser ist es unlöslich.

Analyse: 0.3600 Nitroanisol gaben mit Kupferoxyd unter Vorlage metallischen Kupfers verbrannt $\text{H}_2\text{O} = 0.1560$, $\text{CO}_2 = 0.7255$ oder

	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ verlangt:	
H	4.80 pCt.	4.58 pCt.
C	54.90 -	54.90 -

Metanitrophenetol.

Dargestellt wie das Anisol, gleicht demselben vollständig. Schmelzp. 34° . Es siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 264° , im Vacuum von 70 mm Druck bei 169° .

Metaamidophenol.

Nitrophenol wird unter stürmischer Reaction durch Zinn und Salzsäure zu Amidophenol reducirt. Nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrome krystallisirt das salzsaure Salz des Amidophenols in harten, farblosen Körnern, die in Wasser sehr leicht löslich sind und aus der conc. Lösung durch Salzsäure nicht ausgeschieden werden. In trockenem Zustande kann es unzersetzt aufbewahrt werden, die wässrige Lösung dagegen bräunt und zersetzt sich rasch. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit konnte das freie Amidophenol nicht dargestellt werden.

Ueberführung des Metaamidophenols in Resorcin.

Versetzt man die Lösung des schwefelsauren Amidophenols in verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigsaurem Kali und kocht die entstandene Diazoverbindung, so entweicht Stickstoff, und Aether entzieht der erkalteten Flüssigkeit reichliche Mengen eines Oeles, das nach kurzem Verweilen im Exsiccator zu Krystallen erstarrt, die alle Eigenschaften des Resorcins besitzen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol zeigten dieselben den Schmelzpunkt 110° und gaben die Fluorescän- und Eisenreaction des Resorcins. Es ist hiermit das Metadinitrobenzol durch glatte Reactionen in Resorcin übergeführt.

Styphninsäure aus Nitrophenol.

Wird Nitrophenol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht, so scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit gelbe Krystalle von Styphninsäure aus. Diese Reaction verläuft quantitativ und dürfte sich zur Darstellung der Styphninsäure empfehlen. Die aus Alkohol durch langsames Verdunsten erhaltenen, grossen, hexagonalen Krystalle

sind nach Bestimmungen des Hrn. Howe identisch mit den von Schreder ¹⁾ gemessenen.

Die Analyse der freien Säure ergab:

I) 0.3369 Säure gaben $H_2O = 0.0415$, $CO_2 = 0.3630$

II) 0.2470 - - - = 0.0337, - = 0.2636.

	I	II	Berechn. f. $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot (OH)_2$
H	1.37 pCt.	1.52 pCt.	1.22 pCt.
C	29.38 -	29.11 -	29.39 -

Die Analysen der Salze lieferten gleichfalls gut stimmende Resultate.

Dinitrophenole aus Metanitrophenol.

In einer früheren Abhandlung ²⁾ beschrieb ich zwei neue Dinitrophenole, γ und δ , welche durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt wurden. Bei dem Aufsuchen einer bequemeren Trennungsmethode für grössere Mengen Substanz habe ich zugleich noch ein weiteres (ϵ) Dinitrophenol neben γ und δ aufgefunden.

Alle drei Dinitrophenole bilden sich aus Nitrophenol beim directen Nitriren; ihre Darstellung und Trennung geschieht folgendermaassen:

Nitrophenol wird in Portionen von 20 g in hohen Bechergläsern, die man mit Uhrgläsern bedeckt, mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. übergossen, und die Reaction durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Es entwickeln sich bald Massen rother Dämpfe, und die Flüssigkeit kommt in lebhaftes Aufkochen. Nach dem Erkalten wird die untere der entstandenen zwei Schichten mit kaltem Wasser gewaschen; das Gemenge der drei Dinitrophenole bildet so ein zähflüssiges, gelbes Oel, das auch bei 0° nicht vollständig erstarrt; man löst es in viel kochendem Wasser und neutralisirt mit kohlen-saurem Baryt. Die Bariumsalze werden nun durch fractionirte Kry-stallisation getrennt, wobei zuerst γ und ϵ in rothen Krusten kry-stallisiren; das δ -Salz ist ausserordentlich leicht löslich und bleibt in den letzten Mutterlaugen zusammen mit einem noch nicht näher untersuchten Doppelsalz (?), welches beim Zersetzen mit Säuren δ -Dinitrophenol gibt, dabei aber salpetrige Säure entwickelt. γ und ϵ werden durch Auskochen mit Alkohol, in welchem das γ -Salz viel leichter löslich ist, von einander getrennt, oder es werden die freien Verbindungen im Dampfstrom destillirt, wobei γ überdestillirt, ϵ zurückbleibt. Ich bin eben damit beschäftigt, grössere Mengen dieser Verbindungen darzustellen, und werde eine genaue Beschreibung der Versuche mit den sich ergebenden, praktischen Abänderungen bald folgen lassen.

¹⁾ Annalen 158, 247.

²⁾ Diese Berichte VIII, 21.

γ -Dinitrophenol.

Das rohe Bariumsalz, welches man immer in gelben, harten Krusten erhält, geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in ein schön krystallisirendes Salz mit 3 Mol. Krystallwasser über, aus welchem Salzsäure das freie Dinitrophenol in hellgelben Nadelchen abscheidet.

γ -Dinitrophenol ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem, sowie in Aether, leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und krystallisirt in der Kühlröhre in gelben Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisirt es in dicken, verästelten Nadeln. Es schmilzt bei 104°. Im Schmelzröhrchen bildet sich schon vor dem Schmelzen der Substanz ein rother Anflug.

Die Analyse ergab:

0.2215 g Dinitrophenol lieferten	$H_2O = 0.0501$,	$CO_2 = 0.3170$;
		$C_6H_3(NO_2)_2OH$ verlangt
H	2.51 pCt.	2.18 pCt.
C	39.03 -	39.13

Das Kaliumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in dicken, hellrothen Nadeln und wird beim Trocknen scharlachroth.

Analyse: 0.2449 Kaliumsalz hatten bei 100° getrocknet 0.0415 H_2O verloren und gaben 0.0954 K_2SO_4 .

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_3(NO_2)_2OK + 2H_2O$
K	17.5 pCt.	17.6 pCt.
H_2O	16.6 -	16.2

Bariumsalze.

I. Mit 3 Mol. Krystallwasser in aus dünnen, braunen Nadelchen bestehenden Warzen mit schönem Samtglanze.

Analyse: Trockenes Bariumsalz = 0.4807, gef. $H_2O = 0.0524$, $BaSO_4 = 0.2224$.

	Gefunden	Ber. f. $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 3H_2O$
Ba	27.20 pCt.	27.24 pCt.
H_2O	10.90 -	10.74 -

II. Mit 2 Mol. Krystallwasser. In hellrothen, schwerer löslichen, faserigen Krystallen, die trocken rothbraun sind.

Analyse: Trockenes Bariumsalz = 0.3086, $H_2O = 0.0228$, $BaSO_4 = 0.1422$.

	Gefunden	Ber. f. $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 2H_2O$
Ba	27.09 pCt.	27.24 pCt.
H_2O	7.39 -	7.16 -

 δ -Dinitrophenol.

Krystallisirt in reinem Zustande aus Wasser in farblosen, langen, seideglänzenden Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Es hat sehr grosse Neigung unter Wasser flüssig

zu bleiben und schmilzt unter Wasser schon bei 50—60°. Trocken schmilzt es bei 134°¹⁾ und zeigen die Schmelzröhrchen dabei einen grünen Anflug (siehe γ). In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

Das Kaliumsalz krystallisirt aus Wasser in rothen, sehr leicht löslichen Nadeln.

Das Bariumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in rothbraunen Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Trockenens Bariumsalz = 0.5266, H₂O = 0.0952, Ba SO₄ = 0.2422.

Gefunden	Ba = 27.04 pCt.	Berechnet wie bei γ .
	H ₂ O = 18.08 - .	

ε -Dinitrophenol.

Krystallisirt aus Alkohol in dicken, gelben Krystallen, aus Wasser in gelben, schwer löslichen Nadelchen.

Sein Schmelzpunkt ist 144°. Die Schmelzröhrchen zeigen wie bei γ einen rothen Anflug.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol schwerer löslich, als γ und δ und krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in gelben Nadeln, die beim Trocknen dunkelroth werden.

Analyse: Trockenens Kaliumsalz = 0.2861, H₂O = 0.0470, 2 KCl + Pt Cl₄ = 0.3153.

Gefunden	K = 17.57 pCt.	Berechnet wie das γ -Kaliumsalz.
	H ₂ O = 16.43 -	

Das Bariumsalz ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich als γ und δ und krystallisirt in prachtvollen, braunen Nadeln mit schönem Sammtglanze ohne Krystallwasser.

Alle drei Dinitrophenole sind starke Säuren, die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus kohlensauern Salzen austreiben. Die Methyläther derselben entstehen, wenn die Kaliumsalze mit Jodmethyl und Alkohol kurze Zeit in Röhren auf 100° erwärmt werden. Diese Dinitroanisole entstehen auch beim Eintragen von Metanitroanisol in rauchende Salpetersäure. Durch fractionirtes Krystallisiren aus Eisessig konnte aus dem Produkt die am schwersten lösliche ε -Verbindung rein erhalten werden. Eine Trennung aller drei war indess nicht möglich²⁾.

¹⁾ In oben citirter Abhandlung ist der Schmelzpunkt fälschlich einige Grade höher angegeben.

²⁾ Ein Versuch, die Dinitroanisole durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum zu trennen, gab gleichfalls kein Resultat. Der Siedepunkt des Gemenges stieg unter 70 mm Druck langsam von 240° auf 250°.

γ -Dinitroanisol.

Dargestellt aus γ -Kaliumsalz mit Jodmethyl. Krystallisirt aus Alkohol in flachen, hellgelben Nadeln, die bei 96° schmelzen. Es siedet unzersetzt über 360° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

 δ -Dinitroanisol.

Dargestellt wie γ , krystallisirt in feinen, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 70° . Mit Wasserdämpfen ist es weniger leicht flüchtig, als die γ -Verbindung.

 ϵ -Dinitroanisol.

Ist farblos und krystallisirt aus Alkohol in dicken Tafeln. Es schmilzt bei 118° .

Styphninsäure aus den Dinitrophenolen.

γ -, δ - und ϵ -Dinitrophenol geben, mit conc. Salpetersäure längere Zeit gekocht, Styphninsäure. Bei allen 3 Versuchen schied sich die Styphninsäure in langen Nadeln ab, die bei 175° schmolzen.

Um die Stellung der Nitrogruppen im Benzolkern zu ermitteln, wurden die 3 Dinitroanisele einzeln mit Ammoniak in Röhren erhitzt. Aus α - und β -Dinitroanisol erhielt Salkowski auf diese Weise 2 Dinitroaniline, die, mit salpétrigsaurem Alkohol behandelt, Metadinitrobenzol lieferten und damit Aufschluss über die Constitution der ursprünglichen Verbindung gaben. In einem Falle, bei γ , verläuft die Reaction in derselben Weise, δ und ϵ dagegen verhalten sich anders. Laubenheimer hat in einer Abhandlung (Diese Berichte IX, 1826) nachgewiesen, dass die Orthodinitroverbindungen beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak eine Nitrogruppe gegen Ammoniak austauschen, und diese Reaction geht nun auch bei den beiden (δ u. ϵ) Dinitrophenolen vor sich. Der Versuch hat ergeben, dass die δ -Verbindung wirklich eine Orthodinitroverbindung ist, für die ϵ -Verbindung ist dies sehr wahrscheinlich, und bin ich damit beschäftigt, dasselbe experimentell nachzuweisen.

 γ -Dinitroanisol und alkoholisches Ammoniak.

γ -Anisol wurde in Röhren mit alkohol. Ammoniak 6 Stunden lang auf 110° erwärmt. Es zeigte sich, dass die gewünschte Reaction bei dieser Temperatur noch nicht eingetreten war; wässriges Ammoniak gab bei keiner Temperatur günstige Resultate. Wurde aber mit alkohol. Ammoniak längere Zeit auf 170° erhitzt, so trat Reaction ein. Der Röhreninhalt hatte sich geschwärtzt, und aus dem Filtrat von ausgeschiedenen, kohligen Massen konnte eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung in kleiner Menge erhalten werden, die beim Erwärmen mit salpétrigsaurem Alkohol Stickstoff entwickelte

und Metadinitrobenzol lieferte. Diese Versuche werde ich demnächst mit grösseren Mengen Substanz wiederholen und durch Analysen bestätigen.

δ -Dinitroanisol und alkoholisches Ammoniak.

Bei 10 stündigem Erhitzen der δ -Verbindung mit alkoholischem Ammoniak auf 190° geht eine glatte Reaction vor sich. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, und nach Verjagen des Ammoniaks krystallisirt eine neue Verbindung in braunen Nadeln, die bei 129° schmilzt und unzersetzt in hellgelben Blättchen sublimirt. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0.2058 Substanz gaben	$H_2O = 0.0976$,	$CO_2 = 0.3809$.
	Gefunden	Ber. f. $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot O \cdot CH_3$
	H 5.27 pCt.	4.76 pCt.
	C 50.48 -	50.00 -

Sie ist also ein Nitroanisidin. Durch Abspalten der Amidgruppe musste dieses eines der bekannten drei Nitroanisele geben. Beim Behandeln mit salpetrigsaurem Alkohol entstand eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Substanz, die in gelben Nadeln krystallisirte und den Schmelzpunkt des Paranitroanisols, nämlich 52° zeigte. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist in den Lehrbüchern zu niedrig angegeben; aus Paranitrophenolkalium und Jodmethyl dargestellt schmilzt sie bei 52° und siedet unzersetzt bei 274° .

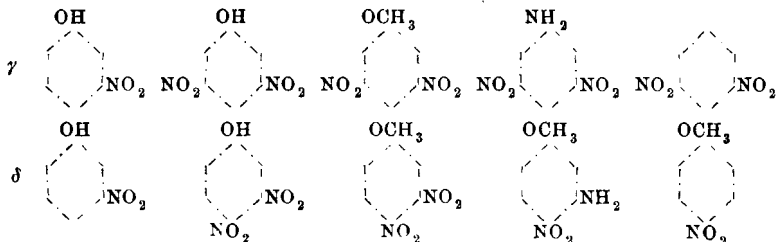
ε -Dinitroanisol und alkoholisches Ammoniak.

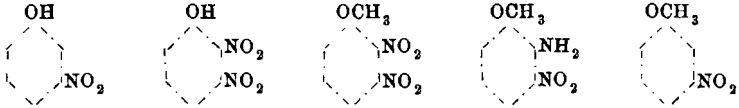
Die Reaction verläuft vollständig wie bei δ . Das entstandene ε -Nitroanisidin krystallisirt in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 76° . Seine Analyse gab folgende Zahlen:

Substanz: 0.2633. $H_2O = 0.1253$, $CO_2 = 0.4844$.

Gefunden	H 5.29 pCt.	Berechnet wie bei δ .
	C 50.17 -	

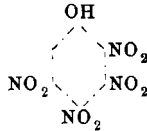
Mit salpetrigsaurem Alkohol entsteht aus dem Körper Metanitroanisol, und giebt diese Reaction somit über die Constitution des ε -Dinitrophenols keinen Aufschluss; nimmt man aber an, dass es nur die Orthodinitroverbindungen sind, die obige Reaction geben, so folgt für die drei Dinitrophenole die in nachstehendem Schema gezeichnete Constitution:



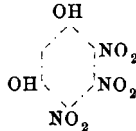


Durch Einwirkung von Salpetersäure von bestimmter Concentration hoffe ich aus den drei Dinitrophenolen drei isomere Pikrinsäuren zu erhalten.

Der Bildung der Styphninsäure aus Metanitrophenol muss nach obigen Versuchen nothwendig die eines Tetranitrophenols vorhergehen, weil die Styphninsäure aus den drei Dinitrophenolen entsteht. Ob es möglich sein wird, dasselbe darzustellen, wird der Versuch zeigen. Die Constitution der Styphninsäure ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den angeführten Versuchen. Sie entsteht aus dem Tetranitrophenol:



durch Austausch einer Nitrogruppe gegen Hydroxyl. Dieses zweite Hydroxyl muss zum ersten in der Metastellung stehen, weil die Styphninsäure zugleich Trinitroresorcin ist, und würde ihre Constitution demnach ausgedrückt durch das Schema:



Die zweite nach diesen Betrachtungen gleichfalls noch mögliche Formel halte ich aus verschiedenen Gründen für sehr unwahrscheinlich. Jedenfalls werden die oben angedeuteten Versuche Aufschluss über die noch schwebenden Fragen geben, und hoffe ich in Bälde weiteres berichten zu können.

Strassburg, den 14. November 1878.

555. Hans Jahn: Notiz über einige griechische Gerbmaterien.
(Eingegangen am 25. November.)

Unter den Gerbmaterien, die sowohl in den griechischen Gerbereien benutzt, als auch in grossen Mengen in das Ausland, meist nach England und Triest expedirt werden, nehmen die Valonia den ersten Rang ein.

Die Valonia oder Valonidia, wie man sie in Griechenland nennt, sind die natürlichen Fruchtbecher einiger in Griechenland, Kleinasien