

gefällt. Gegen Ende des Versuches spült man die Deckgläser, Elektroden und die Wände des Becherglases rein ab, lässt den Strom noch einige Zeit durchstreichen und nimmt dann die Elektroden heraus. Von der völligen Fällung überzeugt man sich durch Prüfen der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das niedergeschlagene Cadmium wird mit Wasser, hierauf mit Alkohol abgewaschen und durch Einführen in eine erhitzte Platinschale<sup>1)</sup> getrocknet.

Auf diese Weise werden vollkommen befriedigende Resultate erhalten.

Angewandt	Erhalten
0.1679	0.1676 Cd.

Das niedergeschlagene Cadmium war hellgrau, ohne schwarze Antheile und löste sich völlig klar in Salpetersäure.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

**201. C. Willgerodt: Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxyd-lösungen auf  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol, gelöst in derselben Alkoholart. Darstellung der  $\alpha$ -Dinitrophenylethyläther, des  $\alpha$ -Dinitrophenylallyl-, -glycerin- und -phenyläthers.**

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den Nitrophenylethyläthern sind vorzüglich die Nitroanisole und Nitrophenetole bekannt; man stellte dieselben anfänglich dadurch dar, dass man die Ethyljodide auf Nitrophenolsilber einwirken liess, oder auch die Phenylethyläther nitrirte etc. Bantlin<sup>2)</sup> modificirte diese Methode, er wandte statt des Silbersalzes die Kaliumverbindung an und gewann so das Metanitroanisol und das Metanitrophenetol. Möhlau<sup>3)</sup> stellte dann in demselben Sinne das Orthonitrophenetol dar.

Das  $\alpha$ -Dinitrophenetol und Trinitrophenetol wurde ausserdem noch von P. T. Austen<sup>4)</sup> auf die bequeme Weise gewonnen, dass die beiden Nitrochlorbenzole in absolutem Alkohol gelöst und metallisches Natrium darauf einwirken gelassen wurde. Die resultirenden Phenetole waren gefärbt und mussten mit Thierkohle gereinigt werden.

Bei meinen Arbeiten über  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol,  $C_6H_3NO_2NO_2Cl$ ,  
<sub>4 2 1</sub>  
 (Schmp. 53.5<sup>0</sup>) ist es mir gelungen, eine äusserst billige und einfache Darstellungsmethode der  $\alpha$ -Dinitrophenyläther aufzufinden, die kaum noch etwas zu wünschen übrig lässt.

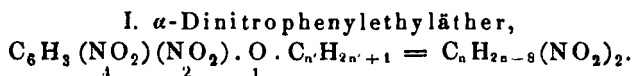
<sup>1)</sup> Hampe, Zeitschr. f. analyt. Chemie 13, 182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 200.

<sup>3)</sup> Dissertation: Ueber Orthoazoxy-, -azo-, -hydrazophenetol etc. Freiburg i. B. 1879.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VIII, 666.

Löst man  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in einer bestimmten Alkoholart auf und fügt man alsdann eine berechnete Menge Aetzkali hinzu, die in derselben Alkoholart aufgelöst ist, so dass Molekül auf Molekül zur Reaction gelangen kann (1g Dinitrochlorbenzol erfordert 0.25g Kaliumhydroxyd), so vollzieht sich dieselbe sofort oder doch beim Erwärmen unter Bildung der  $\alpha$ -Dinitrophenyläther.



1)  $\alpha$ -Dinitrophenylmethyläther ( $\alpha$ -Dinitroanisol),  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OCH}_3 = \text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$ . H. Salkowski u. G. Rebs<sup>1)</sup> erhielten diesen zwischen 86—87° schmelzenden Körper, indem sie Methyljodid auf das entsprechende Silbersalz einwirken liessen. Nach meiner Darstellungsmethode dieses Aethers wird  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in Holzgeist aufgelöst und darauf langsam, unter Umschütteln die methylalkoholische Kaliumhydroxydlösung hinzugegossen. Die Umsetzung vollzieht sich sofort; schon anfangs erhält man eine röthliche Flüssigkeit, die schliesslich dunkel kirschroth wird. — Soll der überschüssig angewandte Methylalkohol wiedergewonnen werden, so destillirt man denselben ab, nimmt den Rückstand des Kolbens in Aethylalkohol auf und lässt daraus krystallisiren, anderenfalls benutzt man den Methylalkohol zum Krystallisiren des Aethers. Die langen, schmutziggelben Nadeln zeigen schon nach einmaligem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 86—87°.

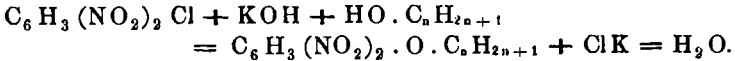
Ausserdem lässt sich der  $\alpha$ -Dinitrophenylmethyläther auch gewinnen, wenn man das Dinitrochlorbenzol in Aethyläther auflöst und reine, methylalkoholische Kalilösung damit vereinigt; dann weiter dadurch, dass man die alkoholische Chloridlösung mit wenig Wasser versetzt, das sich ausscheidende Dinitrochlorbenzol durch Erwärmen und Alkoholzusatz wieder in Lösung bringt und nach dem Erkalten gleich das feste, abgewogene Aetzkali hineinwirft und unter Umschütteln auflöst.

Den reinsten, fast farblosen Aether erhält man sogar dann, wenn man eine kalte, wässrige, methylalkoholische  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzollösung mit einer Kalilösung versetzt, die so dargestellt wird, dass man das Aetzkali zuerst in Wasser auflöst und dann gerade soviel oder mehr Methylalkohol zu dieser Lösung hinzufügt, als Wasser vorhanden ist. — Die Reaction giebt sich beim Zusammentreffen der Flüssigkeiten durch sofortige Rothfärbung kund; gewöhnlich scheidet sich etwas  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol aus, das durch Alkoholzusatz wieder in Lösung gebracht wird. Beim Erkalten und längeren Stehen schiessen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 370

Nadeln an, die oft über 4 cm lang sind; ihr Schmelzpunkt liegt gegen 87°; nachdem sie aus Alkohol nochmals umkrystallisirt sind, haben sie nur noch einen gelblichen Teint.

Die letztangeführten Versuche wurden ausgeführt, um zu beweisen, dass die Kalium- oder Natriumethylate zu der in Frage stehenden Umsetzung der Nitrochlorbenzole nicht durchaus erforderlich sind. Die Aetherificirung wird hier jedenfalls durch das freiwerdende Hydroxyl- und  $\alpha$ -Dinitrophenylradical veranlasst; beide Radicale werfen sich im Entstehungszustande auf den anwesenden Alkohol und erzeugen Aether und Wasser. Die Umsetzungs-gleichung ist die folgende:



2)  $\alpha$ -Dinitrophenyläthyläther ( $\alpha$ -Dinitrophenetol),  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ . Dieser Aether wurde bereits von Cahours<sup>1)</sup> 1847 erhalten; später stellten ihn Beilstein und A. Kuhlberg<sup>2)</sup> durch Nitrirung der „Aethylparaoxybenzoësäure“ dar; sie fanden den Schmp. 86—87°. P. T. Austen gewann diese Verbindung 1875 nach seiner oben angeführten Methode. Letzterer erhielt selbst nach dem Reinigen gelbgefärbte, „kleine“ Nadeln.

Werden indessen 1 bis 2 g  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in äthylalkoholische Lösung gebracht, und mit 0.28 bis 0.6 g wässrigalkoholischer Kalilösung vereinigt, so tritt, vorzüglich, wenn man genug Alkohol verwendet, der durchaus nicht absolut zu sein braucht, nur schwache Gelbfärbung der gemischten Flüssigkeiten bei der Reaction auf. Nach einigem Stehen des Reactionsgemisches scheiden sich, wenn nicht zuviel Lösungsmittel verwendet wird, sehr lange, vollständig reine, weisse Nadeln des Aethers aus, deren Schmelzpunkt bei 86° liegt.

Um mich davon zu überzeugen, dass hier wirklich der Aethyläther vorlag, wurde der Körper verbrannt.

0.4043 g Substanz lieferten:

- a. 0.6690 g  $\text{CO}_2 = 0.18246$  g C = 45.1 pCt. C,  
 b. 0.1460 g  $\text{H}_2\text{O} = 0.01622$  g H = 4.3 pCt. H.

	Gefunden	Berechnet
C	45.1 pCt.	45.3 pCt.
H	4.3 -	3.8 -

Schon Conrad Clemm<sup>3)</sup> liess alkoholische Kalilauge auf  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol einwirken; er fand, dass die Wirkung ähnlich der von wässriger Kalilauge war, da er vorzüglich das Dinitrophenalkalium erhielt. Es war also zuviel Kaliumhydroxyd vorhanden, um den Aether bestehen zu lassen; derselbe wurde wahrscheinlich im Entstehen gleich wieder verseift.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 315.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 156, 213.

<sup>3)</sup> Journ. f. pract. Chemie 1870, 1, 145.

Interessant ist die Erscheinung, dass das  $\alpha$ -Dinitroanisol und  $\alpha$ -Dinitrophenetol fast den gleichen Schmelzpunkt haben und dass der des Anisols noch etwas höher liegt als der des Phenetols.

3)  $\alpha$ -Dinitrophenylpropyläther,  $C_6H_3(NO_2)_2OC_3H_7 = C_9H_{10}(NO_2)_2$ .  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol löst sich mit grosser Leichtigkeit im normalen Propylalkohol (Sdpkt. 95—97°) auf; weniger leicht dagegen löst sich das Aetzkali darin auf, so dass dabei ein Wasserzusatz und Erwärmung nicht zu umgehen ist. Nach Vereinigung der Lösungen wurde, um den kostbaren Alkohol, der im Ueberschuss vorhanden war, wiederzugewinnen, der grösste Theil der Flüssigkeit in einem Luftbade abdestillirt und darauf der Rückstand des Kolbens mit Wasser versetzt, wodurch ein bräunliches Oel abgeschieden wurde, das ich für den Propyläther halte. Eine Analyse ist bis jetzt von mir von diesem Oel noch nicht ausgeführt worden.

4)  $\alpha$ -Dinitrophenylisamyläther,  $C_6H_3(NO_2)_2OC_5H_{11} = C_{11}H_{14}(NO_2)_2$ . Isamylalkohol löst das dinitrirte Chlorid beim Erwärmen auf; die entsprechende Menge Aetzkali dagegen kann ohne Wasserzusatz darin nicht gelöst werden, und da sich der Isamylalkohol nicht mit Wasser mischt, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten. Die Darstellung und Reinigung des Aethers wird somit hier schon schwieriger.

Die wässerigalkoholische Aetzkalilösung wurde zu der alkoholischen Chloridlösung gegossen und bis zum Kochen erhitzt, wobei Gelb- bis Braunfärbung auftritt. Um Alkohol und Aether zu trennen, wurde ein grosser Theil der Reactionsflüssigkeit abdestillirt und schliesslich der Rückstand mit viel Wasser versetzt; der Aether sinkt dabei als gelbbraunes Oel zu Boden. Analysirt ist die erhaltene Flüssigkeit bis jetzt nicht worden, dass indessen der Aether vorliegt, dürfte daraus hervorgehen, dass der von Gruner<sup>1)</sup> dargestellte isomere Dinitrophenylisamyläther ebenfalls ein schweres, farbloses Oel repräsentirt.

## II. $\alpha$ -Dinitrophenylallyläther, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_3H_5$ .

Allylalkohol ist ein gutes Lösungsmittel für  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol. Wird eine solche Lösung mit einer wässerigalkoholischen Kalilösung gemischt, so findet die Umsetzung sofort statt. Der überschüssige Allylalkohol wird durch Destillation wiedergewonnen und das Umkrystallisiren des Aethers aus Aethylalkohol vorgenommen. Der  $\alpha$ -Dinitrophenylallyläther wird vollständig rein und ungefärbt in sehr langen Nadeln oder in zähen, faserigen, asbestähnlichen Krystallen erhalten, die sich ihrer Zähigkeit wegen sehr schwer zerreiben lassen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 46 und 47°.

<sup>1)</sup> Ebendasselbst CII, 222.

0.3886 g Substanz lieferten:

- a. 0.6891 g  $\text{CO}_2$  = 0.18793 g C = 48.3 pCt. C,  
 b. 0.1395 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.0155 g H = 3.9 pCt. H.

	Gefunden	Berechnet
C	48.3 pCt.	48.2 pCt.
H	3.9 -	3.5 - .

### III. Monoalphanitrophenylglycerinäther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ .

Da sich das  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol selbst beim Erhitzen schwierig in entwässertem Glycerin auflöst, so ist es nicht rathsam eine grössere Menge davon in Arbeit zu nehmen. 1 bis 2 g des Chlorides wurden in 50 bis 100 ccm Glycerin erhitzt bis zur Dampfbildung und so zu lösen gesucht; das  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol schmilzt zuerst und löst sich nach und nach darin zum grössten Theile auf; man lässt erkalten und giesst unbekümmert der wieder stattfindenden Ausscheidung das warme, kalische Glycerin hinzu. Auch hier tritt sofort Gelbfärbung auf, die intensiver wird und sich bis zu einem Rothgelb steigert, wenn erhitzt wird. Das Erhitzen wird unter Umschütteln so lange fortgesetzt, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden und das Chlorid vollständig verschwunden ist. In diesem Falle ist die Umsetzung vollendet; man giesst das Reactionsgemisch in Wasser, wodurch oft schon mehr oder weniger gelblichweiss gefärbte Massen ausgeschieden werden, darauf wird das Ganze erhitzt, bis die Flüssigkeit wieder klar und durchsichtig erscheint. Beim Erkalten wird gewöhnlich ein gelber Krystallbrei erhalten; es ist gut, denselben mit wenig kaltem Wasser zu versetzen, um besser filtriren zu können. Das ablaufende Filtrat wird concentrirt; man erzielt auf diese Weise eine abermalige Krystallisation. Die gelben, auf dem Filter bleibenden Massen werden vorsichtig mit kaltem Wasser abgespritzt, wodurch sie schon ziemlich weiss werden. — Der Monoalphanitrophenylglycerinäther wird durch Auflösen in Wasser, Alkohol oder auch Aether und Umkrystallisiren vollständig weiss erhalten. Der aus Aethyläther umkrystallisirte, auf einem Uhrglase geschmolzene Aether erstarrt strahlig krystallinisch und schmilzt gegen  $83^\circ$ .

0.3569 g Substanz lieferten:

- a. 0.5540 g  $\text{CO}_2$  = 0.1511 g C = 42.3 pCt. C,  
 b. 0.1420 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.01577 g H = 4.4 pCt. H.

	Gefunden	Berechnet
C	42.3 pCt.	41.9 pCt.
H	4.4 -	3.9 - .

IV.  $\alpha$ -Dinitrophenylphenyläther,  $C_6H_3(NO_2)_2OC_6H_5$ .

Maikopar<sup>1)</sup> liess auf eine alkoholische Lösung von Aetzkali und Phenol Dinitrochlorbenzol einwirken und erhielt einen bei 65<sup>0</sup> schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden Körper, den er mit dem Namen Dinitrophenoläther belegte. Ich gewann diesen Aether zuerst dadurch, dass ich  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in Schwefelkohlenstoff löste und eine berechnete Menge Phenokalium mit wenig Wasser damit versetzte. Die Flüssigkeiten mischen sich nicht mit einander; die Phenokaliumlösung färbt sich bald braun. Wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt oder lässt man ihn an einem warmen Orte verdunsten, so erhält man, wenn man den Rückstand in Alkohol aufnimmt, nach einigem Stehen der Lösung sehr lange Nadeln oder auch Prismen, die mit Sauerstoffharnstoff grosse Aehnlichkeit haben. Der Schmelzpunkt meiner Substanz liegt bei 71<sup>0</sup>; derselbe Körper wird erhalten, wenn  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in Alkohol gelöst und die berechnete Menge Phenokalium hinzugefügt wird. Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass der Maikopar'sche Körper nicht rein war; sehr wahrscheinlich hat er ein Gemisch des Aethyl- und Phenyläthers unter Händen gehabt.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Trinitrophenyläther nach meiner Methode darzustellen; wengleich das Pikrylchlorid der gewöhnlichen Pikrinsäure sehr reactionsfähig ist, so dürfte der Erfolg bei einer gehörigen alkoholischen Verdünnung nicht ausbleiben. Weit schwieriger wird es gelingen, die Paranitrophenyläther in derselben Weise darzustellen, da durch Versuche, die von A. Laubenheimer und W. Will<sup>2)</sup>, sowie früher schon von K. Heumann<sup>3)</sup> ausgeführt sind, festgestellt ist, dass, wenn man Paranitrochlorbenzol mit alkoholischer Kalilauge behandelt, Dichlorazoxybenzol entsteht. Ich habe berechnete Mengen des Chlorides und Aetzkalis mit Alkohol in Röhren eingeschlossen und auf 100 bis 130<sup>0</sup> erhitzt und bin dabei zu verschiedenen Resultaten gelangt. War der Röhreninhalt concentrirt, so bildete sich vorzüglich Dichlorazoxybenzol (Schmpkt. 156<sup>0</sup>), war derselbe dagegen verdünnt, so entstand ein Körper, der einen sehr niederen Schmelzpunkt hatte (30—60<sup>0</sup>). Ich bin dabei, Reaction und Körper genau zu studiren.

Freiburg i. B., den 23. April 1879.

1) Diese Berichte VI, 564.

2) Diese Berichte VIII, 1626.

3) Ebendasselbst V, 910.