

der Cellulose besorgt. Die Zusammensetzung der entwickelten Gase ist in beiden Fällen dieselbe. Der vollständige Beweis wird indess erst geliefert sein, wenn auch bezüglich der gebildeten Säuren Uebereinstimmung gefunden sein wird. Nach ihrer Kenntniss wird sich dann auch erst ein bestimmtes Urtheil über die Bedeutung der Cellulose als Nahrungsstoff fällen lassen. So viel lässt sich indess jetzt schon mit Sicherheit sagen: die gelöste Cellulose hat nicht den Werth eines Kohlenhydrates, wie bisher bei den Futterrechnungen anzunehmen gebräuchlich war, sondern einen viel geringeren. Ein grosser Theil wird bei dem Auflösungsprocesse in werthlose, gasförmige Produkte übergeführt und auch der Rest kann selbst im günstigsten Falle den Werth eines Kohlenhydrates nicht erreichen.

**191. C. Willgerodt: Ueber die Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf Paranitrochlorbenzol.**

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zuletzt berichtete ich über diesen Gegenstand (diese Berichte XIV, 2632); ich berühre denselben nochmals aus dem Grunde, weil es mir gelungen ist, die Darstellungsmethode der Paranitrophenoläther so zu modificiren, dass sie sich wohl allgemein anwenden lassen dürfte.

Das Paranitrophenetol wird als Hauptprodukt der Umsetzung bei der Einwirkung von Paranitrochlorbenzol auf äthylalkoholische Kalilauge am Rückflusskühler erhalten, wenn man den Alkohol gehörig mit Wasser versetzt.

100 ccm Alkohol (96 procentiger) wurden mit 50 ccm Wasser verdünnt; der so stark gewässerte Alkohol diente zur Aufnahme von 5 oder 10 g Paranitrochlorbenzol und weiter von 0.35 g Kaliumhydroxyd für 1 g des Chlorides. Ein in solcher Weise beschickter Kolben wurde im Wasserbade an einem Rückflusskühler längere Zeit erhitzt. Beim Kochen der Flüssigkeit tritt zunächst vollständige Lösung der festen Substanzen ein. — Nach sechsständigem Erhitzen wurde ein mit 5 g des Chlorides in gedachter Weise beschickter Kolben auf dem Wasserbade erkalten gelassen; es schieden sich noch die langen, charakteristischen Nadeln des Paranitrochlorbenzols ab, wenngleich die Flüssigkeit eine gelbe Färbung angenommen hatte; aus diesem Grunde wurde das Kochen noch 6 Stunden fortgesetzt und darauf der Versuch wiederum unterbrochen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung wurden nun weit kleinere Nadeln gewonnen, die, abgepresst und getrocknet, einen Schmelzpunkt von 43° zeigten; wurden dieselben

in Alkohol gelöst, so schieden sich zunächst lange, etwas gelbgefärbte Nadeln von Paranitrochlorbenzol (Schmelzpunkt  $83^{\circ}$ ) aus. Diese Substanz wurde noch in einem solchen Maasse erhalten, dass daraus zu ersehen war, dass ihre vollständige Umsetzung unter den gestellten Bedingungen eine weit grössere Zeit als 12 Stunden in Anspruch nimmt.

Die von den bei  $43^{\circ}$  schmelzenden Krystallen abgegossene, stark gelb gefärbte, alkalisch reagirende Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt; die dadurch ausgefallten, weissen, kurzen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von  $39^{\circ}$ .

Durch diesen Vorversuch wurde mir angezeigt, dass sich das Paranitrophenetol in der That am Rückflusskühler unter günstigen Bedingungen bilden lässt: die niedrigen Schmelzpunkte der besprochenen Krystalle deuten auf verschiedene Gemische von Paranitrophenetol mit dem Ausgangsprodukte. — Beide Körper lassen sich schwierig durch fraktionirte Krystallisation, mit Leichtigkeit aber durch fraktionirte Destillation mit Wasserdämpfen von einander trennen.

Ein zweiter Versuch wurde in demselben Sinne mit 10 g Paranitrochlorbenzol ausgeführt; die Zeit des Erwärmens dauerte hier aber gegen 36 Stunden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die alkoholisch wässrige Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Nach dem Filtriren wurde die feste, noch nasse Substanz in einen litergrossen, mit Ansatzrohr versehenen Destillirkolben gefüllt, mit Wasser übergossen und so der Destillation unterworfen. Die mit den Wasserdämpfen übergelenden festen Körper wurden fraktionirt in grossen U-Röhren, die in einem Becherglase durch Wasser gekühlt wurden, aufgefangen und zwar in der Weise, dass die Destillation dann unterbrochen wurde, wenn sich in der Auffängeröhre ungefähr 50 ccm Wasser angesammelt hatten.

Nach dem Lösen und Umkrystallisiren der so gewonnenen Uebergangsprodukte aus Alkohol zeigten die Krystalle der einzelnen Fraktionen folgende Schmelzpunkte:

Fraktion I: Krystallisation vom Boden des Gefässes  $45 - 50^{\circ}$ , Krystallisation vom Rande des Gefässes  $40 - 60^{\circ}$ .

Fraktion II: Krystallisation vom Boden des Gefässes  $57^{\circ}$ , Krystallisation vom Rande des Gefässes  $40 - 45^{\circ}$ .

Fraktion III:  $57 - 58^{\circ}$ , Fraktion IV:  $57 - 58^{\circ}$ .

Fraktion V:  $59^{\circ}$ , Fraktion VI + VII + VIII:  $59^{\circ}$ .

Diese Tabelle spricht für die Vorzüglichkeit der fraktionirten Destillation mit Wasserdämpfen, wenn ein Gemisch von Paranitrophenetol und *p*-Nitrochlorbenzol vorliegt. Schon bei der Fraktion V. wird vollständig reines *p*-Nitrophenetol erhalten. Aus diesem Grunde wurden denn auch die Destillate der VI., VII. und VIII. Fraktion vereinigt, in Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt; nach

längerem Stehen der Lösung schieden sich aus derselben sehr grosse, dicke, fast weisse Prismen ab. Nach der VIII. Fraktion gingen nur noch Spuren von *p*-Nitrophenetol über, die durch übergerissenes Dichlorazoxybenzol gelb gefärbt wurden.

Das im Kolben restirende Dichlorazoxybenzol wurde aus Eisessig umkrystallisirt; es schmolz gegen 156°.

Die gelben Mutterlaugen, die anfangs beim Ausfällen des *p*-Nitrophenetols u. s. w. gewonnen worden waren, wurden eingedampft, mit Salzsäure versetzt und darauf mit Aether ausgeschüttelt; durch Umkrystallisiren der braungelben, festen Substanz aus Alkohol wurden lange, nur noch gelblich gefärbte Nadeln von *p*-Nitrophenol erhalten, deren Schmelzpunkt gegen 114° lag.

Das Paranitranisol lässt sich in derselben Weise wie das *p*-Nitrophenetol bilden. Auch hier wurden 100 ccm Holzgeist mit 50 ccm Wasser und darauf mit 5 g *p*-Nitrochlorbenzol und 1.7 g Kaliumhydroxyd versetzt. Nach 3- bis 4tägigem Kochen der Substanzen am Rückflusskühler wurde constatirt, dass das Chlorid noch nicht vollständig umgesetzt war, dass sich aber als Hauptprodukt das bei 52° schmelzende *p*-Nitranisol gebildet hatte. — Als Nebenprodukte sind auch hier Dichlorazoxybenzol und *p*-Nitrophenolkalium zu verzeichnen; es ist aber zu bemerken, dass die erste Verbindung nur in geringen Mengen auftritt.

Die Reindarstellung des Paranitranisols geschah durch fraktionirte Destillation mit Wasserdämpfen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch lange, dünne, fast wasserhelle Prismen erhalten wurden.

Mit diesen Versuchen sind die Arbeiten über die Einwirkung von Paranitrochlorbenzol auf alkoholische Kaliumhydroxydlösungen zu einem bestimmten Abschluss gelangt; die dadurch gewonnenen, zum Theil recht interessanten Resultate seien hier kurz zusammengefasst:

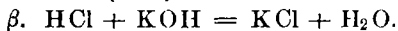
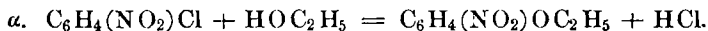
1. Kaliumhydroxydlösungen, dargestellt mit Hülfe absoluter oder doch hochprocentiger Alkohole, wirken auf das *p*-Nitrochlorbenzol immer, wenn auch mehr oder weniger, reducirend ein und zwar so, dass bei Temperaturen von unter 100° bis ungefähr 130° Dichlorazoxybenzol, bei Temperaturen aber von 150 bis 200° Dichlorazobenzol entsteht.

2. Das Reduktionsvermögen verschiedener alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen ist verschieden bei der Einwirkung auf *p*-Nitrochlorbenzol. Von den drei von mir in dieser Hinsicht bis jetzt geprüften Alkoholen scheint der Allylalkohol die grösste reducirende Wirkung auszuüben. Schliesst man denselben im Verein mit festem Kaliumhydroxyd und *p*-Nitrochlorbenzol in Glasröhren ein, so erfolgt bald, ohne dass man die Röhre erwärmt, ein wallendes Sieden des

Allylkohols und es bildet sich Dichlorazoxybenzol; erhitzt man dann später die Röhre noch auf ca. 200°, so gewinnt man Dichlorazobenzol; ein *p*-Nitrophenylallyläther konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden; derselbe könnte sich also höchstens in sehr geringen Mengen gebildet haben. — Auf den Allylkohol folgt hinsichtlich der reducirenden Wirkung der Aethylalkohol in Gegenwart von Kalihydrat; indem er sich oxydirt, führt er das Nitroprodukt mit Leichtigkeit in die Azoxyverbindung über und gestattet nur eine spurenhafte Bildung von *p*-Nitrophenetol, wenn er nicht mit Wasser verdünnt wird.

Der Methylalkohol zeigt das geringste Reduktionsvermögen von diesen drei Alkoholen, er liefert, selbst im absoluten Zustande angewandt, immer eine ansehnliche Menge von *p*-Nitranisol neben Dichlorazoxybenzol.

3. Die reducirende Wirkung einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung auf *p*-Nitrochlorbenzol kann durch Verdünnung mit Wasser ganz bedeutend abgeschwächt, in manchen Fällen vielleicht ganz aufgehoben werden. Stark mit Wasser verdünnte alkoholische Kaliumhydroxydlösungen liefern, mit *p*-Nitrochlorbenzol am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, *p*-Nitrophenoläther als Hauptprodukt. Die Entstehung dieser Aether kann man auf zweierlei Weise deuten: man kann annehmen, dass sich selbst in mit Wasser stark versetzten alkoholischen Kalihydratlösungen Kaliumalkoholate befinden, die sich mit dem Chlorid umsetzen, oder aber — und dies ist wohl das Zutreffendere — dass sich das Chlor des Nitrochlorbenzols mit dem Hydroxylwasserstoff des Alkohols zu Salzsäure vereinigt, damit das Kalihydrat unter Wasserbildung neutralisirt werde:



4. Bei der Einwirkung verdünnter alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf *p*-Nitrochlorbenzol am Rückflusskühler bildet sich immer, auch selbst dann, wenn nur 1 Molekül Kalihydrat gegeben wird, *p*-Nitrophenolkalium; dasselbe entsteht entweder dadurch, dass sich das Chlorid mit dem Kalihydrat umsetzt, oder dadurch, dass ein Theil des sich bildenden Aethers durch die Lauge verseift wird; möglicher Weise finden auch beide Processe nebeneinander statt.

Freiburg i. B., den 17. April 1882.