

artig riechende Verbindung gebildet hat, welche noch nicht weiter untersucht werden konnte.

Einige Reduktionsversuche habe ich mit Dibromdinitromethan ausgeführt, aber es ist mir nicht gelungen, ein Reduktionsprodukt zu erhalten. Ammoniumsulfid ( $H_2S$  und alkoholische Ammoniaklösung) wirkt zersetzend auf das Dibromdinitromethan unter Bildung von Ammoniumbromid. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam bildet sich das Natriumsalz, welches nicht weiter reducirt wird. In saurer Lösung (Zn und HCl) findet keine Reduktion statt; eine schwache, grünliche Färbung zeigt sich dabei, aber die grösste Menge des angewendeten Dibromdinitromethans bleibt unverändert.

Belgrad, im November 1882. Chem. Laboratorium an der königl. Hochschule.

#### 16. W. A. Noyes: Ueber die Oxydation der Nitrotoluole mit Ferridcyankalium.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Minnesota.]

(Eingegangen am 8. Januar: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich üben negative Atome oder Atomgruppen, welche sich in der Orthostellung gegen Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern befinden, einen schützenden Einfluss auf diese Reste aus, wenn die Verbindungen mit Chromsäure oxydirt werden<sup>1)</sup>; hingegen werden solche Reste, welche in der Meta- oder Parastellung sind, mit Chromsäure leicht oxydirt.

Scheinbar üben zuweilen negative Atome in der Orthostellung solchen Schutz gegen Oxydation mit Salpetersäure aus.

Wirkt dagegen übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung, so wird der in Orthostellung befindliche Rest oxydirt.<sup>2)</sup>

Wird diese verschiedenartige Wirkung durch den besonderen Charakter jedes oxydirenden Mittels oder durch ihren alkalischen oder sauren Charakter bestimmt?

Ich stellte eine Reihe von Versuchen zur Lösung dieser Frage an und zwar durch Studiren der Wirkung eines neuen alkalischen oxydirenden Mittels, Ferridcyankalium und Aetzkali.

<sup>1)</sup> Remsen, Amer. Chem. Journ. 1879, 32, 145.

<sup>2)</sup> R. Meyer und A. Baur, diese Berichte XIII, 1495.

## Oxydation der Nitrotoluole.

Das Orthonitrotoluol war von Kahlbaum in Berlin bezogen. Es siedete bei 221—229° und war nicht frei von Paranitrotoluol.

50 g Ferridcyankalium und 23 g Aetzkali wurden in 200 g heissen Wassers gelöst und die Lösung in einen Kolben mit 2 g Nitrotoluol eingegossen. Darauf wurde 2 bis 3 Stunden über freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt. Das unoxydirte Nitrotoluol wurde mit Wasserdampf verflüchtigt, der Eisenoxydniederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand, der aus zwei Säuren bestand.

Sie liessen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Wasser und durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze von einander trennen.

Die schwer lösliche Säure war Paranitrobenzoesäure. Sie schmolz bei 240°. Das Baryumsalz war schwer löslich in Wasser und krystallirte in dünnen, schwach gelben Prismen. Die Analyse gab die

für die Formel  $\left( \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ba} + 5 \text{H}_2\text{O}$  berechneten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	24.51	24.62	24.90 pCt.
5 H <sub>2</sub> O	16.10	15.93	16.06 »

1 g reines Paranitrotoluol (Schmp. 53—54°) wurde auf obige Weise oxydirt. Es gab eine Säure, welche bei 240—241° schmolz. Die Analyse gab 24.48 pCt. Baryum und 16.06 pCt. Wasser.

Die zweite Säure war Orthonitrobenzoesäure. Sie war in Wasser viel leichter löslich als die erste. Die reine Säure löste sich in Kali mit intensiv gelber Farbe. Sie schmolz bei 146°. Claus und Mallmann<sup>1)</sup> geben 146.5° als den Schmelzpunkt der Orthonitrobenzoesäure an. Das Baryumsalz war sehr leicht löslich und schied sich als orangefarbene, concentrisch gruppirte Krystalle aus.

Die Analyse ergab:

Für $\left( \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ba} + 3 \text{H}_2\text{O}$			
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	26.20	26.30	26.32 pCt.
3 H <sub>2</sub> O	10.33	10.69	10.64 »

Ein Theil des Salzes war nach dem Umkrystallisiren schwach orangegelb und gab 10.54 pCt. Wasser. Leider ging die Baryumbestimmung verloren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 760.

Diese Versuche beweisen, dass Ortho- und Paranitrotoluol auf dieselbe Weise durch Ferridcyankalium wie durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung oxydirt werden.

Die Arbeit wird durch Studiren der Bromtoluole fortgesetzt.

Minneapolis, Ver. St. v. Nord-Amerika, den 20. December 1882.

**17. C. Liebermann: Nachtrag zu der Mittheilung über die  
Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Dinitro-  
anthrachinon.**

(Eingegangen am 9. Januar.)

In der erwähnten Mittheilung (diese Berichte XV, S. 1801) habe ich vor Kurzem gemeinschaftlich mit Hrn. Hagen die Natur und Entstehungsart der Reactionsproducte von concentrirter Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon genauer besprochen, zugleich aber auch angeführt, dass, da zur Gewinnung grösserer Mengen des Farbstoffs beträchtliche Quantitäten Dinitroanthrachinon erforderlich waren, letzteres aus diesem Grunde nicht völlig rein, d. h. frei von Mononitroanthrachinonen und isomeren Binitroanthrachinonen zur Anwendung gelangen konnte, zumal bisher scharfe Trennungsmethoden für diese durch ihre Schwerlöslichkeit noch besonders schlecht trennbaren Verbindungen fehlen. Bei Fortsetzung der Untersuchung, welche sich auch auf die Nitrirung des Anthrachinons richten musste, hat sich nun gezeigt, dass in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon bei weitem schwerer, als bisher angenommen, in Binitroanthrachinon übergeht, und von schwächerer Salpetersäure sogar grossentheils in Mononitroverbindungen verwandelt wird. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn 1 Theil Anthrachinon in 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 2 Theilen Salpetersäure von 1.22 specifischem Gewichte etwa 1 Stunde auf 100° erwärmt wird. Auch unter den von uns bei der Darstellung unseres Rohmaterials zuletzt eingehaltenen Bedingungen (2—3 stündiges Erhitzen mit obigem Nitrirungsgemisch auf 150° C.) enthält das Product neben dem Binitroanthrachinon noch recht beträchtliche Mengen Mononitroanthrachinon. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die durch concentrirte Schwefelsäure aus diesem Material erzeugten Farbstoffe zum Theil vom Mononitroanthrachinon abstammen, und dass sich damit vielleicht die Differenzen in der Zusammensetzung zwischen unseren Verbindungen und der von Böttger und Petersen analysirten erklären. Um letzteres genauer festzustellen, habe ich Hrn. Lifschütz zu einer Untersuchung in dieser Richtung veranlasst. Das Dinitroanthrachinon wurde hierbei