

270. Georg Kumpf: Ueber Nitrophenyl-, Benzyl- und Nitrophenyl-*p*-Nitrobenzyläther.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. April.)

Beim Nitriren des Phenylbenzyläthers mit Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht erhielt Fikentscher¹⁾ neben einer krümlichen Masse ein in Nadeln krystallisirendes Trinitroprodukt, das sich mit alkoholischem Ammon in α -Dinitraulin und *p*-Nitrobenzylalkohol umsetzte, demgemäss als α -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther aufzufassen war. Mehr oder weniger substituirte Aether gewann er nicht durch Nitriren.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer unternahm ich die übrigen nitrirten Phenylbenzyläther so darzustellen, dass ich die einzelnen Componenten nitriert auf geeignete Weise zusammenbrachte, und zu untersuchen, welche Produkte beim Nitriren der weniger substituirten Aether entstehen.

Da zu Beginn der Arbeit von den drei möglichen Nitrobenzylchloriden nur die Paraverbindung auf leichtere Art zu gewinnen war, so nahm ich neben den Benzyläthern nur auf die Aether dieser Reihe Rücksicht; die Aether der Mononitrophenole wurden aus den Kalisalzen und Benzylchlorid, resp. *p*-Nitrobenzylchlorid erhalten durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbad bei Gegenwart von Alkohol, Abdestilliren desselben nach beendigter Reaction, Auswaschen des Rückstandes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig. Die Aether der Dinitrophenole und der Pikrinsäure gewann ich, da die Kalisalze derselben ohne Einwirkung auf die Chloride blieben, aus den Silbersalzen und den Jodiden, und zwar fand ich als beste Darstellungsmethode trockenes Zusammenreiben des Ausgangsmaterials. Bei Anwendung von Benzyljodid wurde sehr viel Wärme frei, die sich leicht bis zur Zersetzung des Jodids steigerte, während bei *p*-Nitrobenzyljodid die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden musste. In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Eisessig oder Benzol ausgezogen.

Nach diesen Methoden wurden folgende Aether gewonnen, die ich nach den Alkoholradikalen in zwei Klassen theilte:

I. Benzyläther.

Paranitrophenylbenzyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_2 C_6H_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ (1), stellt farblose

Prismen aus Alkohol dar vom Schmelzpunkt 106°. Unter Abkühlen

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Tübingen 1881.

mit Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht nitriert, wurde eine krümlische Masse erhalten, aus der durch fraktionirte Krystallisation die *p*-Nitrobenzyläther von *p*-Nitrophenol und α -Dinitrophenol isolirt werden konnten. Nebenbei erhielt ich noch eine kleine Menge von Nadeln mit dem Schmelzpunkt 168°, die jedoch zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte. Beim Amidiren wurden leicht zersetzbare, an der Luft sich bald schwarz färbende Salze gewonnen, deren freie Basis sich noch unbeständiger erwies. Durch alkoholische Kalilauge wird der Aether beim Kochen nur schwer angegriffen und nicht verseift.

o-Nitrophenylbenzyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{---} \text{OCH}_2C_6H_5 \\ \text{---} \text{NO}_2 \end{matrix}$ (1), scheidet sich beim Verdunsten alkoholischer und ätherischer Lösungen als schwach gelblich gefärbtes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einer durchscheinenden, spröden Krystallmasse erstarrt. Schmelzpunkt 29°. Nitriren ergab ein Gemenge verschiedener Aether, aus dem der α -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther erhalten wurde. Kochende alkoholische Kalilauge verwandelt ihn in ein braunes Harz.

α -Dinitrophenylbenzyläther, $C_6H_3 \begin{matrix} \text{---} \text{OCH}_2C_6H_5 \\ \text{---} \text{NO}_2 \end{matrix}$ (1), krystallisirt aus Eisessig in beinahe farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 149°. Aus dem amorphen Nitirungsprodukt wurde α -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther gewonnen. Alkoholische Kalilauge verseift den Aether beim Kochen zu α -Dinitrophenolkalium und Benzylalkohol; alkoholisches Ammon führt ihn schon in der Kälte, schneller bei Wasserbadwärme in Benzylalkohol und α -Dinitranilin vom Schmelzpunkt 182° über.

β -Dinitrophenylbenzyläther, $C_6H_3 \begin{matrix} \text{---} \text{OCH}_2C_6H_5 \\ \text{---} \text{NO}_2 \end{matrix}$ (1), bildet farblose Prismen aus Eisessig. Schmelzpunkt 76°. Durch Nitriren wurde der β -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther wieder neben amorphem Pulver erhalten. Analog dem α -Dinitrophenyläther wird er durch alkoholisches Kali verseift und durch alkoholisches Ammon in β -Dinitranilin und Benzylalkohol zerlegt.

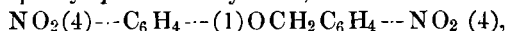
Pikrinsäurebenzyläther, $(NO_2)_3C_6H_2 \text{---} OCH_2C_6H_5$. Gelblich gefärbte, zu Büscheln verneigte Prismen aus Benzol. Schmelzpt. 149°. Durch alkoholisches Kali wird er verseift. Alkoholisches Ammon zersetzt ihn schon in der Kälte leicht in Trinitranilin und Benzylalkohol. Kochender Eisessig scheidet Pikrinsäure ab unter Bildung von Benzylacetat.

II. Paranitrobenzyläther.

Phenyl-*p*-nitrobenzyläther, $C_6H_5OCH_2(1)C_6H_4 \text{---} NO_2$ (4), krystallisirt in farblosen, durchscheinenden Blättchen aus Alkohol. Schmp.

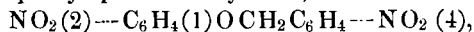
91^o. Beim Amidiren liefert er leicht zersetzbare Produkte. Nitrit geht er beinahe quantitativ in α -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther über.

Paranitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther,



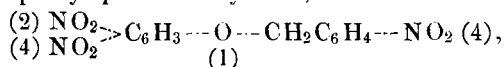
bildet aus Eisessig farblose Nadeln, die in der Mutterlauge lebhaft irisiren und bei 183^o schmelzen. Er geht beim Nitriren in α -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther über.

Orthonitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther,



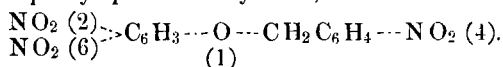
kleine, farblose Nadeln aus Eisessig, die in der Mutterlauge ebenfalls irisiren. Schmelzpt. 129^o. Durch Nitriren wurde nur der α -Dinitrophenyläther gebildet, nicht, wie zu erwarten war, auch die β -Verbindung.

α -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther,



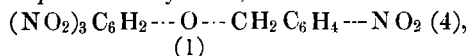
stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Fikentscher beschriebenen überein. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher liegend, nämlich bei 201^o.

β -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther,



Lange, faserige, farblose Nadeln aus Benzol. Schmp. 137^o. Alkoholisches Ammon zerlegt ihn in β -Dinitranilin und *p*-Nitrobenzylalkohol.

Pikrinsäure-*p*-nitrobenzyläther,



krystallisirt aus verdünnten, benzolischen Lösungen in Rhomben, aus concentrirten in langen, sehr dünnen, die ganze Flüssigkeit durchziehenden Nadeln. Schmelz. 108^o. Alkoholisches Ammon zerlegt ihn schon in der Kälte in Trinitanilin und *p*-Nitrobenzylalkohol. Gegen Eisessig zeigt er sich beständiger als der Benzyläther.

Die Paranitrobenzyläther theilen noch die Eigenschaft, durch kochende, alkoholische Kalilauge, wahrscheinlich unter Bildung von Azokörpern, zersetzt zu werden, nur bei dem Pikrinsäureäther gelang es, zugleich eine Verseifung durch Isoliren des Kalisalzes nachzuweisen.

Die Mononitrophenoläther beider Reihen werden durch alkoholisches Ammon im zugeschmolzenen Rohr bis zu 160^o nicht angegriffen; höher erhitzt, liefern sie harzige Produkte. Was die Löslichkeit der beschriebenen Verbindungen in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig anbetrifft, so ist zu erwähnen, dass sie im Allgemeinen mit zunehmender Substitution abnimmt. Die einfach nitrirten Aether sind ziemlich leicht

löslich in Benzol und Eisessig, etwas weniger in Alkohol und Aether, die mehr substituirten dagegen sind in letzteren Lösungsmitteln so gut als unlöslich.

Gegen alkoholische Kalilauge verhalten sich die substituirten Benzyl- und *p*-Nitrobenzyläther wie die entsprechenden Anisole und Phenetole. Die einfach substituirten Derivate werden nicht verseift, charakterisiren sich also als Alkohol- oder Phenoläther, die zwei- und dreifach substituirten Derivate verhalten sich dagegen ganz wie Ester.

Wie noch aus der obigen Zusammenstellung hervorgeht, geben die *p*-Nitrobenzyläther beim Nitriren einheitliche Produkte, und zwar immer den α -Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzyläther, während die Benzyläther nicht krystallisirende, krümlige Massen liefern. Letztere dürften wohl ein Gemenge isomerer Nitrobenzyläther sein, wie sich auch die Nadeln mit dem Schmelzpunkt 168° , die ich aus dem *p*-Nitrophenylbenzyläther durch Nitriren erhielt, als eine isomere Verbindung, vielleicht als α -Dinitrophenyl-*o*-Nitrobenzyläther, erweisen dürften.

Ich werde versuchen, mehr davon zu isoliren, und hoffe alsdann, Näheres darüber mittheilen zu können.

271. R. Anschütz: Ueber die Verwendung entwässerter Oxalsäure als Condensationsmittel.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. April.)

Die krystallisirte Oxalsäure verliert bei längerem Verweilen im Exsiccator oder beim Erhitzen auf 100° ihre zwei Moleküle Krystallwasser, die entwässerte Oxalsäure zieht an feuchter Luft begierig Wasser an. Bei der Oxalätherbildung nach Löwig wirkt die entwässerte Oxalsäure Wasser entziehend. Es fragte sich, ob die entwässerte Oxalsäure auch bei Condensationsreaktionen als Wasser entziehendes Reagens dienen konnte und bei welcher Temperatur die Wasser entziehende Wirkung der Oxalsäure zur Geltung kam.

1. Benzaldehyd, Dimethylanilin und entwässerte Oxalsäure.

Erhitzt man in einem dickwandigen Reagensrohr, welches sich in einem Paraffinbad befindet, eine Lösung von 5 g Benzaldehyd in 11.5 g Dimethylanilin zwei Stunden auf 110° (Temperatur des Bades), so findet keine Veränderung statt. Setzt man dagegen 7.5 g entwässerte, gepulverte Oxalsäure zu und erhitzt die gleiche Zeit auf dieselbe Tem-