

423. G. Neumann: Ueber Nitrophenolbenzoate, Nitrobenzoate und deren Spaltungsproducte.

(Eingegangen am 25. Juni.)

[II. Mittheilung.]

Im December¹⁾ vorigen Jahres berichtete ich über die Producte, welche entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 und 1.53 auf das *o*-Nitrophenolbenzoat. Ich habe die Untersuchungen weiter durchgeführt, und zwar habe ich zunächst studirt:

D. Die Producte der Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) auf *o*-Nitrophenolbenzoat.

2 g *o*-Nitrophenolbenzoat wurden langsam in ein Gemisch von 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) eingetragen. Sie lösten sich ohne äusserlich wahrnehmbare Reaction auf; erst beim Erwärmen trat eine solche ein und zwar sehr heftig, so dass die Wärmezufuhr von Zeit zu Zeit unterbrochen werden musste. Die anfangs gelbrothe Lösung wurde tief schwarz und nach beendigter Reaction bernsteinfarben. Zuerst suchte ich die entstandenen Reactionsproducte wie bei dem *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat und dem *o-p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat durch Eingiessen in Wasser und nachherige fractionirte Krystallisation aus Petroleumäther (Sdp. 60—90°) zu reinigen. Da ich aber nach zwanzigmaligem Umkrystallisiren immer wieder ein bei 107—122° schmelzendes Gemisch erhielt, suchte ich nach anderen Krystallisationsmitteln und fand schliesslich, dass Wasser das zweckmässigste Lösungsmittel sei. Schon nach acht- bis zehnmaligem Umkrystallisiren erhielt ich eine homogene Verbindung.

Diese Verbindung krystallisirt in kleinen, wenig gelbgefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt 142.5° ist. Sie konnte ein Tetranitrophenolbenzoat (Trinitrophenol-*m*-nitrobenzoat?), ein sulfurirtes Di- (oder Tri-) nitrophenol-*m*-nitrobenzoat oder *m*-Nitrobenzoessäure sein (also ein mit Hülfe der Schwefelsäure erhaltenes Spaltungsproduct des aus Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und *o*-Nitrophenolbenzoat entstehenden *o-p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoats). Die Verbindung enthielt keine Sulfogruppen, wie durch Schmelzen mit Natrium und nachherige Prüfung mit Nitroprussidnatrium bewiesen wurde. Ueber die anderen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3319.

Möglichkeiten entschied die Stickstoffbestimmung für *m*-Nitrobenzoesäure, worauf auch schon der Schmelzpunkt 142.5° hindeutet.

Analyse:

0.29925 g Substanz der im Exsiccator getrockneten Verbindung lieferten 33.4 ccm Stickstoff bei 24° und 772 mm Druck, also 0.0266 g Stickstoff oder 8.91 pCt.

	Ber. für C ₇ H ₅ NO ₄	Gefunden
N	14 8.74	8.91 pCt.

Die Mutterlauge, aus welcher die in Wasser ziemlich schwerlösliche *m*-Nitrobenzoesäure auskrystallisirt war, musste nun noch ein Nitrophenol und wahrscheinlich das höchst nitrirte Phenol, also Pikrinsäure enthalten. Das Vorhandensein von Pikrinsäure wurde ausser durch die stark gelbfärbende Kraft und den bitteren Geschmack der Lösung noch durch eine Reihe von charakteristischen Reactionen in der stark concentrirten Mutterlauge erwiesen.

Es war mir also nicht gelungen, wie ich anfangs vermuthete, das zuerst von Stünkel¹⁾ aus Pikrinsäurebenzoat durch Nitriren mit starker Salpetersäure dargestellte Pikrinsäurenitrobenzoat (*o-o-p*-Trinitrophenol-*m*-nitrobenzoat) auf diesem Wege zu erhalten.

Anhangsweise bemerke ich noch, dass bei einem etwas modificirten Herstellungsverfahren des von Stünkel zur Bildung des *o-o-p*-Trinitrophenol-*m*-nitrobenzoats ebenfalls dargestellten Pikrinsäurebenzoats durchaus keine Explosionen auftreten. Stünkel giebt an, dass schon beim Benzoyliren (durch directes Erhitzen mit der Flamme) von 10 g Pikrinsäure sehr heftige Reaction aufträte, und schliesslich der Kolben, in dem die Operation geschah, unter starker Detonation zerschmettert wurde. Ich benzoylirte 23 g Pikrinsäure, indem ich sie mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid anfangs im Wasserbade, dann mit kleiner Flamme gelinde erwärmte und schliesslich ziemlich stark erhitze; eine Explosion trat nicht ein.

II. Ueber *p*-Nitrophenolbenzoat und *m*-Nitrobenzoate.

A. *p*-Nitrophenolbenzoat.

Das Ausgangsproduct für die folgende Reihe von Versuchen, das *p*-Nitrophenol, wurde aus dem schwarzen Rückstande gewonnen, welcher bei der *o*-Nitrophenol-Darstellung resultirt.

Analog dem *o*-Nitrophenolbenzoat entstand das *p*-Nitrophenolbenzoat durch Erhitzen von 10 g (bei 60° im Luftbade, dann im Exsiccator getrocknetem) *p*-Nitrophenol mit 10 g Benzoylchlorid in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben. Während der plötzlich ein-

¹⁾ Göttingen, Dissertation 1880.

tretenden heftigen Reaction musste die Flamme entfernt, dann aber das Gemisch mit sehr kleiner Flamme so lange erhitzt werden, bis jegliche Salzsäureentwicklung aufhörte. In Wasser gegossen erstarrte die resultirende gelbe Flüssigkeit sogleich, mit Ammoniak behandelt nahm der entstandene Kuchen eine gelbe Farbe an, die bei längerem Waschen mit Wasser wieder vollständig verschwand. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Petroleumäther (Sdp. 60—90°) reinigte die Verbindung gänzlich.

Sie ist in der Kälte schon in Chloroform löslich; beim Erwärmen nimmt sie Alkohol, Aether, Benzol, Petroleum (Sdp. 60—90°), Eisessig, Aceton und Anilin auf. Die Lösungen der farblosen, sehr dünnen Nadeln haben die Eigenschaft zu effloresciren. Der Schmelzpunkt liegt bei 142.5°. Die Annahme, dass *p*-Nitrophenolbenzoat entstanden sei, wurde durch folgende Stickstoffbestimmung unterstützt:

Analyse:

0.3080 g Substanz lieferten bei 11° C. und 752 mm Druck 15 ccm Stickstoff oder 5.74 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_9NO_4$	Gefunden
N	14	5.76
		5.74 pCt.

B. *p*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Genau nach demselben Verfahren, durch welches das *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat aus dem *o*-Nitrophenolbenzoat erhalten wurde, gelang es auch, das *p*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat aus dem *p*-Nitrophenolbenzoat zu gewinnen. 2 g *p*-Nitrophenolbenzoat wurden mit 15 ccm Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. nitriert, und zwar wurde das *p*-Nitrophenolbenzoat unter stetem Umrühren in die Salpetersäure in geringeren Mengen eingetragen. Die Reaction war nicht so heftig wie die bei der Bildung des *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoats, welche schon ziemlich gelinde verlief; deshalb musste das Gemisch noch erwärmt werden. Die gebildete schleimige Flüssigkeit erstarrte, nachdem sie in Wasser gegossen war, alsbald zu einem hellgelben, amorphen Klumpen. Zum Umkrystallisiren der Verbindung eignet sich am besten Alkohol.

Der so erhaltene Körper ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, in heissem löst er sich dagegen reichlich; ähnlich verhält er sich auch gegen Eisessig. Er krystallisirt in langen, weichen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 135.5° schmelzen. Die nachfolgende Stickstoffbestimmung gestattet es, der Verbindung die empirische Formel $C_{13}H_8N_2O_6$ zu geben.

Analyse:

0.2761 g der völlig trockenen Verbindung gaben bei 11° C. und 753 mm Druck gemessen 23 ccm Stickstoff, also 9.80 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_8N_2O_6$		Gefunden
N_2	28	9.72	9.80 pCt.

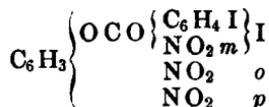
Um die Constitution dieser Verbindung zu ergründen, versuchte ich 2 g derselben mit 2 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung zu spalten. Die nach dem Kochen entstandene rothbraune Lösung wurde zur Trockne eingedampft und mit Salzsäure zersetzt. Nach wiederholtem fractionirtem Krystallisiren resultirten zwei Körper, welche sich durch die Schmelzpunkte 114° beziehungsweise 142° und die sonstigen Eigenschaften (beim letzteren besonders durch das charakteristische Baryumsalz) als *p*-Nitrophenol und *m*-Nitrobenzoësäure erwiesen. Die untersuchte Verbindung ist demnach



C. *o-p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat aus *p*-Nitrophenolbenzoat.

Auch diese Verbindung wurde in derselben Weise aus *p*-Nitrophenolbenzoat gewonnen, wie sie aus *o*-Nitrophenolbenzoat dargestellt worden war. 2 g *p*-Nitrophenolbenzoat wurden unter Erwärmen in 15 ccm Salpetersäure von 1.53 spec. Gew. aufgelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Alsbald schied sich eine zähflüssige Masse aus, die nach einiger Zeit erstarrte.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser Verbindung aus Eisessig entstanden farblose Krystalle. Ihre Löslichkeit in Alkohol, Eisessig, Benzol sowie ihre sonstigen Eigenschaften, besonders aber ihr Schmelzpunkt 161° , lassen wohl zu, sie für identisch mit dem schon früher aus *o*-Nitrophenolbenzoat dargestellten *o-p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat zu erklären und ihr deshalb ebenfalls die Constitutionsformel



zu geben.

D. Producte der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) auf *p*-Nitrophenolbenzoat.

Wenn schon durch Nitriren von *p*-Nitrophenolbenzoat mit höchst concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) das gleiche Product, nämlich *o-p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat entstand, wie beim Behandeln von *o*-Nitrophenolbenzoat mit gleich starker Salpetersäure, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn auch die Nitriren mit einem

Gemisch von Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) beim *p*-Nitrophenolbenzoat gang genau so wie beim *o*-Nitrophenolbenzoat verlief.

In der That bilden sich auch beim Nitriren von 2 g *p*-Nitrophenolbenzoat mit 15 ccm concentrirter Salpetersäure und 15 ccm concentrirter Schwefelsäure *m*-Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure. Das Auftreten beider Verbindungen wurde genau so erwiesen, wie unter ID angegeben ist.

Anorganisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Berlin.

424. Alfred Senier: Ueber die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehende β -Cyanursäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer kürzlichen Mittheilung habe ich¹⁾ eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche zeigten, dass die eine von den beiden isomeren Cyanursäuren, welche durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehen, nämlich die α -Säure, mit der gewöhnlichen Cyanursäure identisch ist. Was die β -Säure betrifft, so machte ich darauf aufmerksam, dass weitere Versuche nöthig seien, um ein entscheidendes Urtheil fällen zu können. Diese Versuche sind unterdessen ausgeführt worden. Ich habe genau nach der Vorschrift von Herzig²⁾ mehrere Präparate der β -Säure dargestellt. Dieselben hatten alle ein gleiches Aussehen und bestanden aus Krystallen, welche denen der Cyanursäure unähnlich waren und im Allgemeinen die von Herzig beobachteten Eigenschaften besaßen. Durch wiederholtes einfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser nahmen jedoch die Krystalle allmählich den Charakter der gewöhnlichen Säure an, und von den unterscheidenden Merkmalen verschwand eines nach dem anderen. Die Eigenschaften, welche nach den Angaben Herzig's die

¹⁾ Senier, diese Berichte XIX, 1646.

²⁾ Herzig, diese Berichte XII, 170.