

622. G. Neumann: Ueber Nitrophenolbenzoate und deren Spaltungsproducte.

[Aus dem anorganischen Laborator. der technischen Hochschule zu Aachen.]

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. November.)

III. Ueber *m*-Nitrophenolbenzoate und *m*-Nitrobenzoate.

m-Nitrophenol lässt sich ebenso leicht wie *o*- und *p*-Nitrophenol¹⁾ benzoyliren; ebenso bietet das Nitriren des entstandenen *m*-Nitrophenolbenzoats nach den von mir bei den entsprechenden *o*- und *p*-Verbindungen angegebenen Verfahren keine Schwierigkeiten dar. Die bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen werde ich im Folgenden mittheilen.

A. *m*-Nitrophenolbenzoat.

Da das käufliche *m*-Nitrophenol meist sehr unrein war, wurde es nach dem von Henriques²⁾ angegebenen Verfahren und unter Zuhilfenahme des von mir construirten Extractionsapparates³⁾ gereinigt. Das reine *m*-Nitrophenol zeigte den Schmelzpunkt 96°.

Unter Beobachtung der bei der Darstellung des *o*- und *p*-Nitrophenolbenzoats angegebenen Vorschriften wurde diese Verbindung benzoylirt. Nachdem die anfangs heftige Reaction nachgelassen hatte, verlief im Uebrigen die Einwirkung wie bei der Darstellung des *o*-Nitrophenolbenzoats. Das mit Wasser, Natriumcarbonat und Ammoniak gewaschene, anfangs schwarze, schliesslich weisslich gelbe Oel erstarrte alsbald zu einem festen Klumpen. Die Reinigung desselben liess sich am besten durch je dreimaliges Umkrystallisiren aus Petroleum (Siedepunkt 60—90°) und Alkohol bewerkstelligen.

Die reine Verbindung bildet gelblich weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 95° liegt. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, Alkohol und heissem Petroleumäther. Ich halte die Verbindung für *m*-Nitrophenolbenzoat, eine Annahme, welche auch die folgende Stickstoffbestimmung gestattet.

Analyse:

0.2660 g des trockenen Benzoats lieferten bei 763 mm Barometerstand und 25° 14.6 ccm oder 16.35 mg d. h. 6.10 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_9NO_4$	Gefunden
N	15	5.76
		6.10 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3319 und XIX, 2018.

²⁾ Strassburg, Dissertation 1881.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3061, Fig. 2.

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

Nur bei Wärmezufuhr war eine Wirkung der Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) auf *m*-Nitrophenolbenzoat bemerkbar. Sobald die auftretenden rothen Dämpfe verschwunden waren, wurde das Reactionsproduct wie die entsprechenden *o*- und *p*-Verbindungen durch Waschen mit Wasser etc. und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 129°. Sie ist weiss mit einem Stich in's Gelbe. Während sie in der Kälte in Chloroform leicht löslich ist, wird sie nur in der Wärme von Alkohol, Petroleumäther und Aether aufgenommen.

Analyse:

0.2626 g Substanz gaben bei 762 mm Druck und 25° 22 ccm Stickstoff oder 9.52 pCt.

	Ber. für C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₆	Gefunden
N	28 9.72	9.52 pCt.

Wurde die Verbindung mit alkoholischem Kali gekocht, die Kaliumsalze mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die entstandene Lauge mit Baryumcarbonat neutralisirt, so schied die concentrirte Lösung Baryum-*m*-nitrophenolat und Baryum-*m*-nitrobenzoat aus, zwei Verbindungen, die sich leicht durch fractionirte Krystallisation trennen lassen. Die aus den Salzen befreiten und umkrystallisirten Säuren schmolzen bei 96 resp. 142°; auch die sonstigen Eigenschaften deuteten auf *m*-Nitrophenol und *m*-Nitrobenzoësäure. Das vorliegende Individuum ist also wohl *m*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat:

C. *m-p*(δ)-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde mit dem *m*-Nitrophenolbenzoat analog verfahren, wie es bei der *o*- und *p*-Reihe mit dem *o*- und *p*-Nitrophenolbenzoat geschehen war. Zum Umkrystallisiren wurde wie bei jenen Alkohol benutzt.

Die hellgelben Krystallnadelchen schmelzen bei 149°. Sie zeichnen sich durch ihre geringe Löslichkeit in den meisten Mitteln, besonders Aether und Petroleumäther, aus.

Analyse:

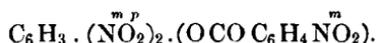
0.4610 g Substanz lieferten bei 21° und 767 mm Druck 51.1 ccm oder 0.05872 g Stickstoff, d. h. 12.73 pCt.

	Ber. für C ₁₃ H ₇ N ₃ O ₈	Gefunden
N ₃	42 12.61	12.73 pCt.

Die Spaltung der Verbindung in ihre Componenten geschah durch Kochen mit alkoholischem Kali und Zersetzen der gebildeten Kaliumsalze mit Chlorwasserstoffsäure. Von ihren Baryumsalzen ist das eine

äusserst schwer, das andere sehr leicht löslich in Wasser. Ersteres erwies sich wieder als Salz der *m*-Nitrobenzoesäure (Schmelzpunkt 142°), letzteres war die Baryumverbindung des $\delta(m-p)$ -Dinitrophenols, was sich besonders an der grossen Löslichkeit dieses Salzes (Unterschied von γ - und ε -Dinitrophenol), der Eigenschaft der freien Säure mit Wasserdampf nicht zu destilliren (Unterschied von γ -Dinitrophenol), dem grünen Beschlag im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen (γ und ε geben einen rothen) und schliesslich dem Schmelzpunkt 134,5° erkennen liess.

Der Verbindung gebührt also die Constitutionsformel:



D. Ueber die Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) und Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.82) auf *m*-Nitrophenolbenzoat.

2 g *m*-Nitrophenolbenzoat wurden mit 15 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) übergossen. Nachdem die heftige Reaction aufgehört hatte und 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.82) dazu gegeben worden waren, wurde das ganze Gemisch vorsichtig erwärmt. Bei der bisweilen äusserst intensiven Einwirkung musste die Wärmezufuhr zeitweise unterbrochen werden. Kühle sich die Flüssigkeit ein wenig ab, so trübte sie sich alsbald. Nach längerem Erwärmen trat endlich ein Zeitpunkt ein, wo die ganze Flüssigkeit schwarz wurde; dann aber stiess sie sehr heftig Stickstoffdioxyd aus und hellte sich allmählig wieder auf. Nach beendigter Reaction wurde unter stetem Umschütteln Wasser zur Lösung gegossen. Da, wo sie mit demselben in Berührung kam, färbte sie sich grün, welche Farbe beim Umschütteln des Gemisches verschwand, indem nochmals mit Heftigkeit rothe Dämpfe entwichen. Die sich bei Erkalten dieser Lösung ausscheidende Krystallmasse liess sich durch vielfaches Umkrystallisiren aus Wasser nicht reinigen, denn der Schmelzpunkt schwankte zwischen 157 und 170°. Sublimirt schmolz die Masse constant bei 174.5°.

Die so erhaltene Verbindung gab mit Eisenvitriol und Kalkwasser eine grüne Farbe, welche sich nach kurzer Zeit verlor. Diese für Trinitroresorcin sehr charakteristische Reaction (Pikrinsäure würde eine rothe Farbe hervorrufen), die Explosionsfähigkeit beim starken Erhitzen, die Erfahrung, dass beim starken Nitriren von *m*-Nitrophenol oder dessen Derivaten fast immer Trinitroresorcin entsteht, und besonders der Schmelzpunkt 174.5° lassen wohl keinen Zweifel darüber, dass die vorliegende Verbindung Trinitroresorcin war. Leider konnte ich diese Behauptung nicht durch Analysen belegen, weil beim Sublimiren der Substanz der grösste Theil durch Explosion verloren ging.

Die concentrirte Lauge von Trinitroresorcin wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt. Aus der heissen Lösung schossen in Wasser schwerlösliche Nadeln an. Sie wurden mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und dann mit Schwefelsäure zersetzt; es schied sich eine bei 142° schmelzende Verbindung aus, welche sich leicht als *m*-Nitrobenzoësäure zu erkennen gab.

623. F. Krafft: Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate.

(Eingegangen am 23. November.)

Die nachfolgenden Versuche wurden durch gerade reichlich vorhandenes Material veranlasst und angestellt, um die Reactionsfähigkeit hochmolecularer Fettkörper gegenüber Atomcomplexen anderen Gruppen experimentell zu prüfen und die in solchen Fällen entstehenden Producte näher kennen zu lernen. Aus einigen Beispielen lässt sich nun ersehen, dass die Einführung selbst sehr grosser gesättigter Säure- oder Alkoholradicale in's Benzol mit Leichtigkeit gelingt und dabei scharf charakterisirte und bequem zu bearbeitende Derivate entstehen.

Pentadecylphenylketon, $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Ketons setzt man einer Lösung von einem Theil Palmitylchlorid $C_{15}H_{31} \cdot COCl$ in zwei Theilen Benzol sehr allmählig und unter zeitweiligem Umschütteln etwa anderthalb Theile Aluminiumchlorid zu, indem man das Reactionsgemisch, welches fortwährend Chlorwasserstoff entwickelt, anfangs abkühlt, später unter langsam gesteigertem Erwärmen desselben. Nach zwei bis drei Tagen wird die erkaltete breiige Masse in viel Wasser eingetragen und das Ganze nach Salzsäurezusatz bis zur Verjagung des Benzols erwärmt. Man erzielt schliesslich rasch eine annähernde Trennung der Reactionsproducte — bei den ersten Versuchen mit nicht sehr lange fortgesetztem Erwärmen waren dies etwa gleichviel regenerirte Palmitinsäure und neugebildetes Keton — durch Fractioniren unter ca. 15 mm, wo deren Siedepunkte um ungefähr 40° differiren. Das Rohketon wird dann zur Entfernung der noch beigemengten freien Säure in warmem Alkohol gelöst und Ammoniak sowie heisse wässrige Chlorbaryumlösung zugefügt, wodurch Baryumpalmitat und auf mehr Wasserzusatz auch das Keton selbst vollständig ausfallen. Das letztere extrahirt man nach dem Abfiltriren, Auspressen und Trocknen des Nieder-