

55. C. A. Lobry de Bruyn: Darstellung des *o*-Dinitrobenzols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. November 1892 vom Verfasser.)

Die Darstellung — wenigstens grösserer Quantitäten — von verschiedenen reinen orthodisubstituirten aromatischen Körpern bietet öfters besondere Schwierigkeiten. Deshalb möchte ich eine sehr einfache Methode zur Darstellung grösserer Mengen reinen *o*-Dinitrobenzols, welche ich schon vor mehr als drei Jahren gefunden, der Oeffentlichkeit übergeben.

Bekanntlich entsteht bei der Nitrirung des Benzols das *m*-Dinitrobenzol in bei weitem grösster Menge. Rinne und Zincke haben nun aus den Rückständen der Darstellung dieses letzten Körpers die zwei damals noch unbekanntenen Isomeren durch mehrfache Umkrystallisation aus Alkohol und Eisessig in kleinen Quantitäten isoliren können und ihre Constitution festgestellt¹⁾. Der von diesen Chemikern eingeschlagene Weg leidet jedoch an dem doppelten Uebelstand, dass er mehrfache Umkrystallisationen mit grossen Mengen Flüssigkeit erfordert und dass er nur sehr geringe Ausbeuten liefert.

Die genannten Rückstände²⁾ schmelzen bei 50—70°; sie bestehen noch grösstentheils aus *m*-Dinitrobenzol, enthalten meiner Erfahrung nach mindestens 15—20 pCt. *o*- und nur sehr wenig *p*-Dinitrobenzol. Es gelingt nun leicht, das *o*-Dinitrobenzol, wenigstens grösstentheils, dadurch zu isoliren, dass man sich als Lösungsmittel der gewöhnlichen Salpetersäure des Handels (spec. Gew. mindestens 1.4) bedient. Wie in allen Lösungsmitteln löst sich das leichter schmelzende *m*-Dinitrobenzol (89°) weit mehr in dieser Säure auf als das höher schmelzende *o*-Dinitrobenzol (115°), der Regel von Carnelley gemäss. Ich verfare nun in folgender Weise: Man erhitzt in einem Ballon auf dem Wasserbade eine gewisse Quantität (0.5 bis 1 kg) der Rückstände mit dem zweifachen Gewicht Salpetersäure, bis die schmelzende Masse sich gelöst hat. Dann lässt man die Lösung während ungefähr einer halben Stunde auf directer Flamme sanft sieden, bis die Entwicklung rother Dämpfe fast aufgehört und die Lösung sich beinahe entfärbt hat. Durch diese Art des Verfahrens werden harzartige Verunreinigungen zerstört und erhält man sogleich ein fast reines Product. Die heisse Lösung wird jetzt in einem oder mehreren grossen Ballons in das ungefähr fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure unter Umrühren eingegossen. Es ist nothwendig, diese Menge Säure zu nehmen, um beim Erkalten der Ausscheidung der gelösten Körper in

¹⁾ Diese Berichte 7, 870 und 1372. Körner hat auch gleichzeitig das *o*-Dinitrobenzol entdeckt.

²⁾ Von der Kahlbaum'schen Fabrik; sogenanntes käufliches Dinitrobenzol.

flüssigem Zustande vorzubeugen. Man sieht nun, indem die Temperatur langsam sinkt, in der lauwarmen Lösung sich undurchsichtige Theile bilden, welche sich bald in Krystalle verwandeln. Diese Krystalle sind reines *o*-Dinitrobenzol. Wenn die Menge dieses Körpers, welcher theilweise an den Wänden des Ballons haftet, ziemlich reichlich geworden, und ehe die Bildung von undeutlich krystallinischen Partien (unreinem *m*-Dinitrobenzol) anfängt, filtrirt man schnell über Glaswolle in einem grossen Porzellansiebtrichter ab und wäscht einige Male mit einer geringen Menge Salpetersäure aus. Wenn die Operation gut gelungen, erhält man fast reines *o*-Dinitrobenzol, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt (115°) zeigt. Ich habe so in einer einzigen Operation aus 5 kg Rückständen mehr als 800 g *o*-Dinitrobenzol erhalten, also 15—20 pCt. Aus der abfiltrirten Lösung scheidet sich beim weiteren Erkalten nach und nach fast alles Gelöste ab, das jedenfalls grösstentheils aus gleichzeitig theilweise gereinigtem *m*-Dinitrobenzol besteht (Schmelzpunkt 70°). Filtrirt man auch dieses ab, so kann die Säure noch einmal zu einer neuen Operation verwendet werden.

Das *o*-Dinitrobenzol kann zur Darstellung verschiedener anderer Körper dienen. So bekommt man mit Natriummethylat und -äthylat höchst bequem *o*-Nitroanisol und -phenetol durch directe Substitution der Nitrogruppe¹⁾; mit verdünnten Alkalien bildet sich, wie Laubenheimer gezeigt, das reine *o*-Nitrophenol. Ich habe es mit Hülfe von methylalkoholischem Ammoniak (siehe folgende Abhandlung) in *o*-Nitranilin umgesetzt durch Erhitzen während ungefähr 8 Stunden bei 100°²⁾. Wiewohl man zu dieser Umsetzung Einschliessröhren braucht, so ist doch diese Darstellungsweise des *o*-Nitranilins meiner Erfahrung nach den bekannten Methoden vorzuziehen, wenigstens bei Arbeiten im Laboratorium, da bei genügend langer Einwirkung die Umsetzung quantitativ verläuft. Auch lassen sich im *o*-Dinitrobenzol die zwei Nitrogruppen direct durch Chlor ersetzen, oder eine dieser Gruppen durch Brom³⁾. Vielleicht bieten auch diese Reactionen einen Vortheil über die bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung des *o*-Dichlor- und *o*-Bromnitrobenzols, besonders wenn man Halogenüberträger anwendet⁴⁾.

Ich bemerke noch, dass ich mit dem Studium verschiedener Reactionen des *o*-Dinitrobenzols schon seit längerer Zeit beschäftigt bin.

¹⁾ Rec. d. Pays-Bas 2, 236; 9, 211.

²⁾ Auch diese Reaction ist von Hrn. Laubenheimer aufgefunden (diese Berichte 11, 1155).

³⁾ Lobry de Bruyn, diese Berichte 24, 3749.

⁴⁾ F. Schiff, Monatsb. f. Chem. 11, 329.