

Chlorid, so daß es nun mit dem Guajacol reagieren kann. Das Verhalten des Chlorids gegen siedendes Phenol entspricht endlich der Explosion des Krallgases in der Hitze.

Hrn. Dr. Aickelin danke ich bestens für seine treffliche Unterstützung.

### 388. G. Schultz: Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers: Äthylbenzol.

[Aus dem Chemisch-techn. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 29. Juni 1909.)

Der Steinkohlenteer ist bekanntlich schon so oft untersucht, daß man glauben könnte, daß in ihm nichts Neues mehr zu entdecken sei. Trotzdem gibt es in ihm noch dunkle Gebiete, die einer Aufklärung bedürfen. Vor allem sind es die öligen Verbindungen (Solventnaphtha, Anthracenöl), welche noch eine gründliche Durcharbeitung erfordern.

Ich habe mich nun seit einer Reihe von Jahren mit diesem Kapitel beschäftigt und werde mir im Folgenden gestatten, die von mir und meinen Schülern gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen, soweit sie zu einem gewissen Abschluß gekommen sind.

#### I. Äthylbenzol.

(Von G. Schultz und A. Sander.)

Das Äthylbenzol ist schon vor längerer Zeit von Noelting und Palmer<sup>1)</sup> im Steinkohlenteer aufgefunden worden. Von den höheren Nitroverbindungen wurden von Weisweiller<sup>2)</sup> bisher das Dinitroäthylbenzol und das Trinitroäthylbenzol hergestellt.

Das Dinitro-äthylbenzol besitzt die von Weisweiller angegebenen Eigenschaften, besonders auch den bei 13 mm Druck ermittelten Siedepunkt von 167.8°. Wir fanden folgende weiteren Siedepunkte des Körpers:

bei 10 mm Druck . . . .	163°
» 13 » » . . . .	167.8°
» 18 » » . . . .	178.5°
» 24.5 » » . . . .	187°
» 33 » » . . . .	195.5°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 1955 [1391].

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. **21**, 39 [1900].

Durch Reduktion mit Schwefelammonium geht das Öl in das bisher noch nicht dargestellte

2.4-Nitro-amino-1-Äthylbenzol,  $C_6H_3(C_2H_5)(NO_2)(NH_2)$ , über, das in Alkohol ungemein leicht löslich ist. Aus Ligroin erhält man lange, orangegelbe Prismen vom Schmp. 43—44°. Es ist leicht diazotierbar.

0.1659 g Sbst.: 14.2 ccm N (15°, 722.5 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$ . Ber. N 16.90. Gef. N 17.05.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in einer Lösung in Eisessig geht das Nitroaminoäthylbenzol in ein bei 100—101° schmelzendes Acetylprodukt über, das aus Ligroin in gelbbraunen Kristallen erhalten wird. In Alkohol und Benzol ist es sehr leicht löslich.

0.1564 g Sbst.: 0.3316 g  $CO_2$ , 0.0827 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_3N_2$ . Ber. C 57.64, H 5.81.

Gef. » 57.82, » 5.91.

Das Trinitro-äthylbenzol wird am besten so dargestellt, daß man in ein mit Eis gekühltes Gemisch von 40 g Salpetersäure (1.52) und deren vierfachen Volumen = 105 ccm rauchende Schwefelsäure (von 25 % Schwefelsäureanhydrid) unter kräftigem Rühren 10 g Äthylbenzol eintropfen läßt. Sodann wird 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur weitergerührt, und die Reaktion durch langsames Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Das in kaltes Wasser gegossene Produkt wird mit primärem Natriumcarbonat und dann mit Wasser gut ausgewaschen, abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert. Es besitzt die von Weisweiler angegebenen Eigenschaften und kristallisiert in fast farblosen, bei 37° schmelzenden Nadeln. Es ist auch in Wasser etwas löslich, wie die Rotfärbung mit Alkalilauge beweist.

0.1043 g Sbst.: 16.6 ccm N (19.5°, 724.3 mm).

$C_8H_7O_6N_3$ . Ber. N 17.46. Gef. N 17.7.

Durch Reduktion mit Schwefelammonium geht das Trinitroäthylbenzol in das bei 110° schmelzende *symm.* Dinitro-amino-äthylbenzol über, das aus Ligroin in citronengelben Prismen erhalten wird. Es ist in Salzsäure schwer löslich und läßt sich diazotieren.

0.1450 g Sbst.: 0.2438 g  $CO_2$ , 0.0518 g  $H_2O$ . — 0.1558 g Sbst.: 28.9 ccm N (16°, 711.6 mm).

$C_8H_9O_4N_3$ . Ber. C 45.4, H 4.3, N 19.9.

Gef. » 45.8, » 4.0, » 20.1.

Das Trinitroäthylbenzol gibt ebenso wie das Trinitrobenzol und Trinitrotoluol mit Aminen sowohl wie mit aromatischen Kohlenwasser-

stoffen molekulare, farbige Additionsverbindungen. Von diesen wurde die Anilindoppelverbindung schon von Weisweiller dargestellt und zur Trennung von Dinitro- und Trinitroäthylbenzol mit Erfolg verwendet. Wir haben dieselbe Verbindung hergestellt, indem wir die Komponenten in molekularen Mengen in Alkohol lösten und auskrystallisieren ließen. Wir erhielten dabei hellrote Prismen vom Schmp.  $45^{\circ}$ , die in trockenem Zustand nach Weisweiller sehr zersetzlich sein sollen und ihre rote Farbe allmählich verlieren. Demgegenüber konnten wir feststellen, daß die Verbindung auch nach langem Aufbewahren (1 Jahr) im geschlossenen Gefäß ihre Farbe behält und auch sonst keinerlei sichtbare Zersetzung zeigt.

0.1710 g Sbst.: 26.25 ccm N ( $17.5^{\circ}$ , 717.8 mm).

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_6H_7N$ . Ber. N 16.80. Gef. N 17.04.

Trinitro-äthylbenzol + *p*-Toluidin: aus Alkohol blutrote Nadeln vom Schmp.  $25^{\circ}$ .

Zum Vergleich wurde die analoge Verbindung des Trinitrotoluols dargestellt, die schon von Noelting und Sommerhoff<sup>1)</sup> hergestellt, aber nicht näher beschrieben wurde. Während aus alkoholischer Lösung die Komponenten zum größten Teil unverbunden auskrystallisierten, erhielten wir aus Benzol lange, rote Nadeln vom Schmp.  $69-70^{\circ}$ , die sich in der Laboratoriumsluft bereits in einem Tag unter Entfärbung zersetzten, im geschlossenen Gefäß dagegen ihre rote Farbe längere Zeit behielten.

0.1351 g Sbst.: 21.1 ccm N ( $20^{\circ}$ , 724 mm).

$C_7H_5O_6N_3 \cdot C_7H_9N$ . Ber. N 16.8. Gef. N 17.3

Die Verbindung hatte offenbar schon Toluidin verloren.

Trinitro-äthylbenzol + *o*-Toluidin: aus Alkohol blutrote Prismen vom Schmp.  $35^{\circ}$ .

Trinitro-äthylbenzol + Monomethylanilin: aus Aceton rote, bei  $44^{\circ}$  schmelzende Prismen.

0.1507 g Sbst.: 21.6 ccm N ( $18.5^{\circ}$ , 715 mm).

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_7H_9N$ . Ber. N 16.1. Gef. N 15.8.

Trinitro-äthylbenzol + *m*-Xylidin (1.3.4): aus Alkohol glänzende, rote Prismen vom Schmp.  $52^{\circ}$ .

0.1757 g Sbst.: 24.3 ccm N ( $18^{\circ}$ , 721 mm).

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_8H_{11}N$ . Ber. N 15.5. Gef. N 15.75.

Trinitro-äthylbenzol + Benzidin: aus Alkohol schwarze, bei  $73^{\circ}$  schmelzende Prismen.

0.1365 g Sbst.: 20.4 ccm N ( $19.5^{\circ}$ , 724.3 mm).

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_{12}H_{12}N_2$ . Ber. N 16.50. Gef. N 16.62.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 76 [1906].

Trinitro-äthylbenzol + *o*-Tolidin: aus Alkohol schwarzviolette, bei 85° schmelzende Prismen.

0.1524 g Sbst.: 21.2 ccm N (17°, 722.2 mm).

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_{14}H_{16}N_2$ . Ber. N 15.48. Gef. N 15.55.

Trinitro-äthylbenzol +  $\alpha$ -Naphthylamin: aus Alkohol weinrote, bei 72—73° schmelzende Blättchen.

0.1998 g Sbst.: 26.5 ccm N (14°, 721.5 mm).

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_{10}H_9N$ . Ber. N 14.61. Gef. N 14.98.

Trinitro-äthylbenzol +  $\beta$ -Naphthylamin: aus Alkohol metallglänzende, purpurrote Nadeln vom Schmp. 61—63°.

Trinitro-äthylbenzol + Naphthalin: aus Alkohol gelbliche, bei 58° schmelzende Prismen, die an der Luft leicht Naphthalin abgeben und bei 80° alles Naphthalin verlieren; der Rückstand ist reines Trinitroäthylbenzol.

Naphthalinverlust:

0.5314 g Sbst.: 0.1861 g  $C_{10}H_8$ .

$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_{10}H_8$ . Ber.  $C_{10}H_8$  34.7. Gef.  $C_{10}H_8$  35.0.

München, den 28. Juni 1909.

### 389. C. Loring Jackson und Augustus H. Fiske: Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Tetrabrom-*o*-benzochinon.

(Eingegangen am 2. Juni 1909.)

In der Abhandlung, in welcher die Auffindung des Tetrabrom-*o*-benzochinons beschrieben ist, teilt Zincke<sup>1)</sup> gleichzeitig mit, daß die neue Verbindung sich mit Alkalien grün färbt und dann eine fast farblose Lösung gibt, aus welcher Säuren weiße Flocken fallen. Nach Zincke besteht dieser Niederschlag zum Teil aus Tetrabrombrenzcatechin, enthält aber gleichzeitig noch eine andere Substanz, in welcher vielleicht eine substituierte Cycloperthen-carbonsäure der Formel  $C_5Br_4(OH).COOH$  vorliegen könnte.

Unsere eigenen Versuche über die Einwirkung wäßriger Natronlauge auf das Tetrabrom-*o*-benzochinon haben, soweit das Tetrabrombrenzcatechin in Betracht kommt, die vorläufigen Angaben Zinckes bestätigt. Die Bromverbindung haben wir durch ihren Schmp. 190—191° und ihre Oxydierbarkeit zu Tetrabrom-*o*-benzochinon identifiziert. Zur Sicherheit wurde dann noch die nachstehende Analyse ausgeführt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 1779 [1887].