

Beim Umkrystallisieren des Körpers vom Schmp. 92° wird zum Teil der bei 105° schmelzende äther-unlösliche Körper erhalten. Dieser geht seinerseits beim Umkrystallisieren aus Essigester und anderen Lösungsmitteln zu 90% in ein zersetzliches, sich rasch verfärbendes Öl und zu 10% in einen bei 118° schmelzenden Körper über.

Die Misch-Schmelzpunkte bei etwa gleichen Mengen sind:

$$92^{\circ} + 105^{\circ} = 98^{\circ}; \quad 92^{\circ} + 118^{\circ} = 106^{\circ}; \quad 105^{\circ} + 118^{\circ} = 107^{\circ}.$$

Durch Soda wird keiner der erhaltenen Körper gespalten.

Die Analysenresultate gaben mangels Einheitlichkeit keinen Aufschluß. Ein einfaches Anlagerungsprodukt war nicht erhalten worden.

Die Löslichkeits-Verhältnisse einiger benzol-sulfinsaurer Salze

wurden in der Weise festgestellt, daß je 1g Salz in 10 ccm Wasser 20 Min. am Rückflußkühler erhitzt wurde.

Praktisch unlöslich, auch in der Wärme, sind die Salze von II- und III-wertigem Eisen. In siedendem Wasser haben eine Löslichkeit von 10–15% die Salze von Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium. Benzol-sulfinsaures Mangan löst sich zu 20%, das entsprechende Blei- und Silbersalz zu 40%. Zinnchlorür liefert Thio-phenol.

Aluminium- und Chromsalze geben mit Benzol-sulfinsäure keine Fällungen.

In verd. Essigsäure lösen sich die Salze von Mangan, Kupfer und Blei. In Eisessig löst sich das Cadmiumsalz; erst in verd. Mineralsäuren lösen sich Nickel-, Kobalt- und Eisensalz.

30. H. van Erp: Vereinfachte Darstellung einiger organischer Präparate, I. Mitteilung: Nitro-phenetole und Nitro-anisole.

(Eingegangen am 23. November 1922.)

Als inmitten des Weltkrieges der kürzeste Weg, Nitro-4-phenetol als Arbeitsmaterial zu erhalten — aus der Industrie¹⁾ —, sich völlig gesperrt fand, mußte ich bemüht sein, das eine oder andere der zu dessen Darstellung im Laboratorium vorgeschlagenen Verfahren zu verbessern. Es gelang mir dies gut mit der Methode von Kolbe-Willgerodt und Ferko²⁾: Reaktion zwischen Kalium-nitrophenolaten und Kalium-alkylsulfaten; diese Methode hat sich zur Anwendung in offenen Gefäßen sehr brauchbar gezeigt, wenn einfach der Alkohol, als Lösungsmittel,

¹⁾ vergl. z. B. B. 23, 1738 [1890]; 30, 1173 [1897].

²⁾ J. pr. [2] 28. 62 [1883]; 33, 152 [1886].

durch Glycerin ersetzt wird, von dem überdies nur sehr geringe Quantitäten nötig sind.

Das neue Verfahren fand ich, nach einigen unvermeidlichen Fehlgriffen, dermaßen zufriedenstellend — Ausbeute an Nitro-4-phenetol reichlich 86% —, daß es nicht nur zu Versuchen zur Darstellung von noch anderen Nitro-phenetolen, sondern auch zu solchen von Nitro-anisolen einlud; bei letzteren behielt ich als Ziel im Auge, das giftige Methylsulfat im Laboratorium möglichst zu umgehen. Die diesbezüglichen Ausbeuten waren: Nitro-2-phenetol reichlich 90%; Dinitro-2,4-phenetol nur 56%; Dinitro-2,4-chlor-6-phenetol 0%; Nitro-4-anisol 87%.

Versuchsordnung. In einen Rundkolben von ca. $\frac{1}{2}$ l gibt man die benötigte Quantität durch Vakuum-Destillation entwässertes Glycerin, sodann das innige Gemisch von Nitrophenolkalium und Kalium-alkylsulfat — bei 140° bzw. bei 100° scharf getrocknet — und versieht ihn mit einem möglichst kaltes Wasser enthaltenden Rückflußkühler, dessen beide Tuben verstopft sind. Man erhitzt den Kolben im Paraffinbad unter fortwährendem Umdrehen behufs tüchtigen Durcheinandermischens des alsbald sich verflüssigenden Inhalts, bis die Reaktion als beendet anzusehen ist, und verarbeitet das Produkt je nach seiner Eigenart.

1. Nitro-4-phenetol.

Glycerin 6 g; Nitro-4-phenol-kalium 17.7 g ($\frac{1}{10}$ g-mol.); Kalium-äthylsulfat 20.5 g ($\frac{1}{10}$ g-mol. + 25%); Bad von 180° , steigend bis 200° . Die Mischung verflüssigte sich sofort zum dicken Brei, der nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wieder erstarrt war; die orange Farbe des Phenol-Salzes war dann verschwunden, die Reaktion zu Ende. Geringe Mengen einer leicht beweglichen Flüssigkeit waren indessen, besonders zuletzt, zurückdestilliert¹⁾; ich habe dieselbe nicht untersucht. Nach einigem Erkalten wurde mittels heißen Wassers das dunkelgefärbte Produkt — aus mehreren Operationen zusammen — in einen großen Rundkolben gespült und das gebildete Phenetol mit gewöhnlichem Dampf abgeblasen: 14.4 g pro Operation. Aus Alkohol, mit Kohle, einmal krystallisiert, war dasselbe weiß, mit einem kaum wahrnehmbaren Stich ins grünliche, und chemisch rein: Schmp. 58° (korr.).

0.2752 g Sbst.: 20.5 ccm N_2 (19° , 755 mm).

$C_8H_9O_3N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.50.

¹⁾ vergl. Claesson. J. pr. [2] 19, 261 [1879].

2. Nitro-2-phenetol.

Glycerin 4 g; Nitro-2-phenol-kalium 17.7 g; Kalium-äthylsulfat 20.5 g; Erhitzen wie bei 1., während 25 Min.; das wäßrige Dampf-Destillat gab — pro Operation — an Äther 15.2 g (trocken) eines hellbraunen Öls ab, das der Vakuum-Destillation unterworfen wurde. Es zeigte, nachdem ein kleiner Vorlauf übergegangen, den konstanten Sdp. 138.4° bei 10 mm Druck; ein ebenfalls unbedeutender Rückstand, von schwarzer Farbe, verblieb im Kolben. Die Hauptfraktion, eine hellgelbe, kaum wahrnehmbar grünliche, dünne Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.1903 bei 15° (Westphal), ergab:

0.2232 g Sbst.: 16.8 ccm N₂ (15°, 740 mm).

C₈H₉O₃N. Ber. N 8.38. Gef. N 8.55;

Siedepunkte: bei 8 mm 134.2°; 9 mm 136.0°; 10 mm 138.4°; 12 mm 142.8°. 16 mm 149.3°; n_D-Werte im Refraktometer (Abbé-Zeiß): bei 15° 1.5451; 20° 1.5425; 25° 1.5400; 30° 1.5375.

Das Präparat sott unter gewöhnlichem Druck, B₀ 761.5 mm, bei 275.2 275.4° unter geringer Zersetzung und zeigte den Schmp. + 2.0°; beides in bester Übereinstimmung mit den diesbezüglichen Befunden von Swarts¹⁾.

3. Dinitro-2.4-phenetol.

Glycerin 6.5 g; Dinitro-2.4-phenol-kalium 22.2 g ($\frac{1}{10}$ g-mol.); Kalium-äthylsulfat 24.6 g ($\frac{1}{10}$ g-mol. + 50 %); Bad von 200°, ansteigend bis 210°; Dauer des Erhitzens 50 Min.; das Gemisch schmolz sehr leicht zu einer Gallerte zusammen unter Verlust der orange Farbe des Phenol-Salzes. Da das zugehörige Phenetol sich mit Dampf nur äußerst langsam übertreiben ließ, mußte die Verarbeitung der Reaktionsmasse in diesem Falle anders geleitet werden als unter 1. und 2. erwähnt. Man gab, nach einigem Erkalten, etwa 300 ccm Alkohol in den Kolben, kochte unter Rückfluß, bis der Schmelzkuchen vollends zerfallen war, trug die Masse in Wasser ein und saugte das abgeschiedene Roh-Phenetol ab: 11.9 g. Das bräunliche Produkt wurde in Eisessig mit Kohle gekocht und aus dem Filtrate mittels warmen Wassers zurückgewonnen; nach einer Wiederholung dieser Prozedur: weiße, kaum sichtbar gelbliche Nadelchen vom Schmp. 85° (korr.).

0.1776 g Sbst.: 20.2 ccm N₂ (13°, 758 mm).

C₈H₈O₅N₂. Ber. N 13.21. Gef. N 13.34.

Versuche, die, in ähnlicher Weise angestellt, zur Darstellung des bisher noch unbekanntes Dinitro-2.4-chlor-6-phenetols führen sollten, lieferten das unveränderte Ausgangsmaterial, Dinitro-2.4-chlor-6-phenol-kalium, zurück.

¹⁾ R. 33. 287 [1914].

4. Nitro-4-anisol.

Glycerin 6 g; Nitro-4-phenol-kalium 17.7 g ($\frac{1}{10}$ g-mol.); Kalium-methylsulfat 22.5 g ($\frac{1}{10}$ g-mol. + 50%); Bad von 180°, ansteigend bis 200°; das Gemisch schmolz nicht leicht zusammen, doch war nach 30 Min. die Farbe des Phenol-Salzes verschwunden. Das Produkt wurde verarbeitet wie unter 1. erwähnt: pro Operation 13.3 g Roh-Anisol vom Schmp. 52° (korr.); in Mischung mit mittels Methylsulfats dargestelltem Nitro-4-anisol vom Schmp. 52° (korr.); ebenfalls 52° (korr.).

0.1949 g Sbst.: 15.2 ccm N_2 (14°, 775 mm).

$C_7H_7O_3N$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.33.

Das nur mit Dampf destillierte Rohprodukt stellte also, ohne weitere Behandlung, schon chemisch reines Nitro-4-anisol dar.

Bemerkungen

bezüglich Methylsulfat und Kalium-methylsulfat.

Bevor ich das geschilderte neue Verfahren ausarbeitete, hatte ich schon größere Quantitäten Nitro-4-anisol mittels Methylsulfats dargestellt. Letzteres bezog ich von Kahlbaum als technisches Präparat; es war jedoch unmittelbar zuvor von mir selbst gereinigt worden durch wiederholtes Waschen mit Eiswasser, Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Vakuum-Destillation. Die erhaltene, völlig farblose Flüssigkeit hat hierbei, wider Erwarten, einen Siedepunkt gezeigt, der von jeder der beiden, schon sehr auseinandergelassenen diesbezüglichen Angaben, die mir bekannt geworden sind — ca. 130° bei 15—20 mm¹⁾ und 92° bei 10 mm²⁾ —, dermaßen abweicht, daß ich nicht umbin kann den Fall hier mitzuteilen. Ich fand den absolut konstanten Sdp. 76° bei 15 mm; sodann das spez. Gew. 1.3348 bei 15° (Westphal) des Destillats, dessen Reinheit bestätigt wurde durch die Analysen:

1. 2.6608 g bzw. 2. 2.6382 g Sbst. wurden mit je 50 ccm 1.0005-n. NaOH bis zum völligen Lösen des schweren Öls sich selbst überlassen; sodann wurde mit 1.0165-n. ClH zurücktitriert; verbraucht wurden hierbei: 1. 28.13 ccm. 2. 28.53 ccm. Ber. für $C_7H_7O_3S$: 1. 28.16 ccm; 2. 28.62 ccm.

Das Kalium-methylsulfat fand ich wasserfrei kristallisiert, in Abweichung von der Angabe im Beilstein³⁾ und in Übereinstimmung mit einer Mitteilung von Guyot und

¹⁾ Ullmann, Organ.-chem. Praktikum, Leipzig 1908. S. 159.

²⁾ Walden, Ph. Ch. 70. 569 [1910].

³⁾ 4. Aufl., I. 283.

Simon¹⁾. Letztere Chemiker berichtigen jedoch nicht die ebenfalls ungenaue Angabe des Handbuchs²⁾, daß der betreffende Stoff zerfließlich sei; ich behaupte das Gegenteil.

Haarlem (Holland), im November 1922.

31. J. Herzig: Zur Kenntnis des chinesischen Tannins.

(Eingegangen am 16. November 1922.)

Seit der Herstellung des Methylotannins von Herzig und Tscherne³⁾ war mein Bestreben dahin gerichtet, durch exakte Versuche die einheitliche Natur desselben nachzuweisen, was mir, wie ich glaube, tatsächlich so ziemlich gelungen ist. Daß das Methylotannin von Herzig und Tscherne vom chinesischen Tannin hergerührt hat, war dadurch sicher gestellt, daß als Ausgangsmaterial immer das Tannin Merck puriss. pro analysi verwendet worden war und dieses aus chinesischen Zackengallen gewonnen wird. Gegen den einheitlichen chemischen Charakter des chinesischen Tannins mußten aber angesichts der Versuche Iljins⁴⁾ sehr starke Bedenken und Zweifel sich geltend machen.

Ich begrüße daher mit großer Freude die jüngste Arbeit von Freudenberg⁵⁾, durch welche diese Schwierigkeiten, wie mir scheint, einwandfrei weggeräumt worden sind.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich aber auch andere Beobachtungen mitteilen, welche zeigen, daß man bei Einhaltung gewisser Kautelen aus dem chinesischen Tannin ganz ausgezeichnete Ausbeuten an Methylotannin erhalten kann, ein Umstand, der die Beweise für die chemische Individualität des chinesischen Tannins bedeutend verstärkt.

Die Ursache der bisher manchmal aufgetretenen, nicht guten Ausbeuten an Methylotannin ist hauptsächlich in der Umesterung zu suchen, welche den Trimethyläther-gallussäure-methylester liefert. Daneben konnte auch in zwei Fällen der Methylester der Pentamethyl-*m*-digallussäure dadurch isoliert werden, daß er in Methylalkohol relativ schwer löslich ist.

Es ist dies meines Wissens der erste Fall, wo dieser wichtige Baustein direkt aus dem chinesischen Tannin gewonnen werden konnte.

¹⁾ C. r. 168, 1054 [1919].

²⁾ loc. cit.

³⁾ B. 38, 989 [1905].

⁴⁾ B. 47, 985 [1914].

⁵⁾ B. 55, 2813 [1922].