

36. Harry Raudnitz:

Über das 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 22. November 1927.)

Im Mai-Heft dieser Zeitschrift¹⁾ teilen die HHrn. Borsche und Feske mit, daß sie durch Methylieren von 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl mit ätherischer Diazo-methan-Lösung 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl dargestellt haben und nach dem Umkrystallisieren bis zu konstantem Schmelzpunkt letzteren bei 177° beobachtet haben, nachdem bereits früher Borsche und Scholten²⁾ durch Nitrieren von 2.2'-Dimethoxy-diphenyl mit Salpetersäure ($d = 1.52$) + konz. Schwefelsäure gleichfalls zum 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl vom Schmp. 177° gelangt waren.

Ich habe im März-Heft³⁾ die Nitrierung von 2.2'-Dimethoxy-diphenyl mit Äthylnitrat + konz. Schwefelsäure beschrieben und bin zu einem Tetranitroprodukt gelangt, das im Gegensatz zu den Präparaten der HHrn. Borsche und Scholten bzw. Borsche und Feske bei 187° schmolz. Durch Entalkylierung des Biphenoläthers erhielt ich ein Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl, das in seinen Eigenschaften mit dem von Diels und Bibergeil⁴⁾ dargestellten 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl vom Schmp. 248—249° übereinstimmte, wodurch mein Tetranitroderivat als 3.3'.5.5'-Tetranitro-dimethoxy-diphenyl identifiziert war.

Zur Aufklärung der Schmelzpunkts-Divergenz wurde mein Präparat nochmals dargestellt, das nach sorgfältiger Reinigung bei 188—189° schmolz. Auf Grund der Stickstoff- und Methoxyl-Bestimmung:

9.165 mg Sbst.: 1.153 ccm N (21°, 741 mm). — 6.820 mg Sbst.: 8.160 mg AgJ.

$C_{14}H_{10}O_{10}N_4$. Ber. N 14.22, OCH_3 15.74. Gef. N 14.24, OCH_3 15.81,

ferner der Entalkylierung meines Präparates zu 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl und dessen Überführung in das 1.3.6.8-Tetranitro-diphenylenoxyd, das in seinen Eigenschaften mit dem von Borsche und Scholten⁵⁾ übereinstimmte, kann es sich nur um das 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl handeln.

Um aber noch ein übriges zu tun, habe ich nach der Vorschrift von Borsche und Scholten (a. a. O.) *o, o'*-Dimethoxy-diphenyl nitriert. Bei dem auf diesem Wege dargestellten 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl fand ich den Schmelz- und den Misch-Schmelzpunkt mit meinem Präparat gleichfalls bei 188—189°.

Die Ursache des Schmelzpunkts-Unterschiedes dürfte in der ungenügenden Reinheit der Präparate des Hrn. Borsche zu suchen sein, da Umkrystallisieren aus siedender Essigsäure nicht zu einem absolut reinen Produkt führt. Hingegen gelangt man durch Wechsel des Lösungsmittels, z. B. durch Krystallisation aus Alkohol, zu einem Präparat völliger Reinheit.

37. Erwin Ott: Berichtigung.

(Eingegangen am 21. Dezember 1927.)

In der vor kurzem mitgeteilten Untersuchung über den wirksamen Bestandteil der Bertram-Wurzel¹⁾ ist der Inhalt einer Arbeit von E. Ch. Snell Jones und F. L. Pymant²⁾ nur nach einem Referat im Chemischen Zentralblatt³⁾ wiedergegeben worden, da an der Universität Münster die ausländische chemische Literatur seit einigen Jahren

¹⁾ B. 60, 1220 [1927].

²⁾ B. 50, 607 [1917].

³⁾ B. 60, 742 [1927].

⁴⁾ B. 35, 311 [1902].

⁵⁾ B. 60, 605 [1917].

¹⁾ B. 60, 2284 [1927].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 2588 [1925].

³⁾ C. 1926, I 1534.

bis auf verschwindende Ausnahmen nicht mehr im Original eingesehen werden kann. Wie mich Hr. F. L. Pym an freundlichst brieflich und durch Übersendung eines Sonderdrucks aufmerksam macht, ist der Inhalt dieser Arbeit in dem Referat im Chem. Zentralblatt nicht völlig dem Sinn entsprechend wiedergegeben worden. Die Bestätigung unserer früheren Beobachtungen über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und scharfem Geschmack durch die genannten Autoren bezieht sich nur auf unsere Feststellungen über die Zahl und Stellung der Phenolgruppen, nicht aber auf den von uns nachgewiesenen Einfluß der Doppelbindungen, den wir jedoch bei einer erneuten Nachprüfung beim *n*-Undecansäure-vanillylamid und beim Sebacinsäure-divanillylamid wiederum bestätigt gefunden haben⁴⁾.

⁴⁾ Clemens Lutter, Dissertat., Münster 1922.

Berichtigungen.

Jahrg. 57, Heft 7, S. 1165, 96 mm v. o. lies: „bei 66° schmilzt *)“ statt „bei 60° schmilzt“.

*) vergl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 56, 167 [1925].

Jahrg. 60, Heft 11, S. 2435, 68 mm v. o. lies: „(7.1 g)“ statt „(1.7 g)“.