

278. J. van Alphen: Über das 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden.]

(Eingegangen am 16. Mai 1931.)

Das in der Überschrift genannte Diphenyl-Derivat ist zuerst von den HHrn. Borsche und Scholten¹⁾ durch Nitrieren von 2.2'-Dimethoxydiphenyl mit Salpetersäure-Schwefelsäure dargestellt worden. Der Körper wurde von ihnen aus Eisessig umkrystallisiert und der Schmelzpunkt zu 177–178° bestimmt.

Harry Raudnitz²⁾ nitrierte mit Äthylnitrat+konz. Schwefelsäure und beobachtete den Schmelzpunkt bei 187° (auch aus Eisessig), worauf Borsche und Feske³⁾ das Produkt durch Methylieren von 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl mit ätherischer Diazomethan-Lösung herstellten und den Schmelzpunkt wieder bei 177° fanden.

In seiner Antwort gibt Raudnitz⁴⁾ an, daß er das 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl auch nach der Methode von Borsche und Scholten erhalten, aber auch für dieses Präparat den Schmelzpunkt zu 188–189° bestimmt habe. Wörtlich folgt dann: „Die Ursache des Schmelzpunkts-Unterschiedes dürfte in der ungenügenden Reinheit der Präparate des Hrn. Borsche zu suchen sein, da Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig nicht zu einem absolut reinem Produkt führt. Hingegen gelangt man durch Wechsel des Lösungsmittels, z. B. durch Krystallisation aus Alkohol, zu einem Präparat völliger Reinheit.“

Bei meinen Untersuchungen über die Salpetersäure-Additionsprodukte der Dialkoxy-diphenyle⁵⁾ hatte ich Gelegenheit, den Schmelzpunkt des fraglichen Körpers aufs neue zu beobachten. Hierbei stellte sich heraus, daß der von Raudnitz erhobene Vorwurf ungerecht war, hier vielmehr, wie in anderen Fällen der Schmelzpunkt-Differenz⁶⁾, ein Beispiel von Dimorphie vorliegt. 2.2'-Dimethoxy-diphenyl, hergestellt aus *o*-Jod-anisol oder durch Methylieren von *o.o'*-Diphenol, wurde vorsichtig in der 5-fachen Menge absol. Salpetersäure (auf –15° gekühlt) gelöst und die Lösung auf Eis ausgegossen. Der Niederschlag wurde wiederholt aus Aceton umkrystallisiert und der Schmelzpunkt der rechteckigen, gelbstichigen Säulchen zu 179° bestimmt.

Eine der Schmelzpunktproben erstarrte beim Erhitzen während einiger Minuten auf 184–186°. Mit dem Inhalt des Röhrchens wurde nun eine größere Quantität der geschmolzenen und auf 185° erhitzten Nitroverbindung angeimpft. Sie erstarrte bei dieser Temperatur vollkommen, und der Schmelzpunkt hatte sich bis auf 191° erhöht.

Beide Formen lassen sich wechselseitig in einander überführen: Die hochschmelzende Form in die niedrig schmelzende durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Alkohol, die niedrig schmelzende in die hoch schmelzende durch Animpfen des geschmolzenen und auf 185° erhitzten Stoffes. Merkwürdigerweise war es sehr schwer, die höher schmelzende Form direkt aus einer Lösung krystallisiert zu gewinnen. Wenn eine Lösung in Aceton, Alkohol oder Eisessig reichlich mit der Form vom Schmp. 191° geimpft wurde, kristal-

¹⁾ B. 50, 607 [1917]. ²⁾ B. 60, 742 [1927]. ³⁾ B. 60, 1220 [1927]. ⁴⁾ B. 61, 246 [1928].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 769 [1930], 50, 415 [1931].

⁶⁾ Weitere Beispiele s. B. 63, 95 [1930].

lisierte beim langsamen Abkühlen doch die Form vom Schmp. 179° aus. Wenn aber eine kochende gesättigte Lösung in Eisessig geimpft und dann vorsichtig mit Wasser versetzt wurde, so krystallisierte aus der kochenden Lösung die höher schmelzende Form. Wurde die Lösung nicht verdünnt, sondern nach dem Impfen abgekühlt, so erhielt man eine Mischung der beiden Formen.

Vielleicht sind also die Verhältnisse ähnlich wie beim Schwefel. Die bei 191° schmelzende Form des 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyls ist dann über $\pm 100^{\circ}$ die stabile Modifikation, während die bei 179° schmelzende Form bei niedriger Temperatur stabil ist. Schließlich möchte ich noch auf die engen Beziehungen zu dem ebenfalls dimorphen 2.4-Dinitro-anisol⁷⁾ hinweisen, läßt sich doch die hier besprochene Verbindung aus zwei in *ortho*-Stellung verknüpften Dinitro-anisol-Molekülen aufgebaut denken. Auch andere, hierher gehörende Derivate sind dimorph, eine diesbezügliche Mitteilung wird im „Rec. Trav. chim. Pays-Bas“ erscheinen.

279. Alexander Müller: Die Ringstruktur des β -Methyl-galaktosids.

[Aus d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut, Tihany.]

(Eingegangen am 15. Mai 1931.)

Auf Grund rechnerischer Unstimmigkeiten und Abweichungen von der Superpositions-Regel wies Hudson u. a. auch der Galaktose und den Methyl-galaktosiden die furoide Ringstruktur zu¹⁾. Diese Auslegung stieß von verschiedenen Seiten²⁾ auf Widerspruch. Freudenberg und W. Kuhn³⁾ versuchten, an Hand umfassenden theoretischen und experimentellen Materials zu beweisen, daß die von Hudson als Grundlage betrachteten rechnerischen Abweichungen nur vermeintlich sind und die furoide Struktur in den genannten Zuckern also hinfällig ist. Die Verhältnisse bei der Galaktose und den Galaktosiden wurden in der vorliegenden Arbeit an dem β -Methyl-galaktosid, als Beispiel, untersucht.

Die pyroide Struktur der methylierten Abkömmlinge der Galaktose wurde in 1923 von Pryde⁴⁾ erwiesen, doch von Hudson⁵⁾ nur für diese anerkannt. Es sollte nun also die Spannweite des Ringes ohne Anwendung der Methylierung ermittelt werden.

Die als *h*-Form angesehene Galaktose wurde in Form ihrer Pentaacetylverbindung von Hudson⁶⁾ entdeckt und auch ihre verhältnismäßige Un-

⁷⁾ B. **63**, 94 [1930].

¹⁾ C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1680, 1707 [1930].

²⁾ Hauptsächlich bezügl. der Mannose und der Mannoside: W. N. Haworth, E. L. Hirst, H. R. L. Streight, H. A. Thomas, J. I. Webb, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2636; W. N. Haworth, E. L. Hirst, M. M. Th. Plant, R. I. W. Reynolds, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2653; H. S. Isbell, Bureau Standards Journ. Res. **5**, 1179 [1930]; Proceed. National Acad. Sciences, Washington **16**, 704 [1930]; wie auch: W. N. Haworth, E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2615.

³⁾ K. Freudenberg, W. Kuhn, B. **64**, 703 [1931].

⁴⁾ J. Pryde, Journ. chem. Soc. London **1923**, 1808.

⁵⁾ C. S. Hudson, Union internat. Chimie, Lüttich [1930].

⁶⁾ C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1591 [1915].