

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-
Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XI. Mitteilung:

Oxydation des o- und m-Dinitrobenzols

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 14. Mai 1935)

Im Verlaufe von Versuchen, das o-Dinitrobenzol zu sulfurieren, wurde die Beobachtung gemacht, daß beim Abdestillieren der alkalisch-wäßrigen Suspension der Reaktionsprodukte mit Dampf sich aus dem harzigen, unter Wasser geschmolzenen Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisieren ein Körper rein erhalten läßt, der sich als 2,3-Dinitrophenol erwies.

Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur und der Konzentration des Schwefeltrioxyds läßt sich die Ausbeute etwas erhöhen, erreicht aber niemals mehr als etwa 12% d. Th. Bei milder Einwirkung wird nur wenig o-Dinitrobenzol verbraucht, bei energischer Einwirkung verschwindet zwar mehr Dinitrobenzol, doch nimmt auch die Menge harziger Reaktionsprodukte zu.

An dieser Oxydation interessiert, daß somit auch beim o-Dinitrobenzol wie in anderen Fällen¹⁾ Oxydation an kationoiden Kohlenstoffatomen erfolgt an Stelle der erwarteten Substitution an anionoiden Kohlenstoffatomen.

In ganz ähnlicher Weise erhält man bei energischer Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf m-Dinitrobenzol bei starkem, oxydativen Abbau keine Sulfurierung, sondern Oxydation an anionoiden Kohlenstoffen. Es gelang neben 2,4-Dinitrophenol auch 2,6-Dinitrophenol zu isolieren und einwandfrei zu identi-

¹⁾ A. Wohl, Ber. 32, 3486 (1899); J. Meisenheimer, Ber. 36, 4164 (1903); G. M. Montmollin, Helv. chim. Acta 6, 94 (1923).

fizieren. Die gleichen Reaktionsprodukte erhält man auch bei der Oxydation des m-Dinitrophenols mittels Ferricyankalium¹⁾, so daß sie als wahre Oxydationsprodukte immer zu entstehen scheinen.

Diese Oxydation der beiden Dinitrobenzole mittels Schwefeltrioxyd zeigt, daß diese leichte Oxydierbarkeit an kationoiden Kohlenstoffatomen der ganzen Gruppe der Nitrobenzole eigen ist. Durch die an sich ja bekannte Oxydationswirkung des Schwefeltrioxyds in diesen Fällen wird aber gezeigt, daß bei besonderer Neigung des aromatischen Moleküls zu anionoider Substitution ein so ausgesprochen kationoides Reagens wie das Schwefeltrioxyd zu abnormaler Reaktion als anionoides Reagens mit wirksamem Sauerstoffatom gebracht werden kann. In den hier beschriebenen Fällen erfolgt diese anionoider Wirkung sogar ausschließlich oder vorwiegend, da es nicht gelang, Sulfosäuren oder Sulfone zu fassen.

Ob die vorstehend geschilderten Oxydationen über die schwefeligen Ester der Phenole verlaufen, konnte nicht entschieden werden, ist jedoch wahrscheinlich.

Versuchsteil

Schwefeltrioxyd und o-Dinitrobenzol

Das nach dem Schrifttum hergestellte o-Dinitrobenzol²⁾ wurde mit 5 Teilen rauchender Schwefelsäure, 30-prozent. mehrere Stunden bei 120—130° gerührt, dann mit Wasser verdünnt und die sodaalkalische Reaktionsmasse zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial mit Dampf destilliert.

Der Rückstand von der Destillation wurde unter Tierkohlezusatz hintereinander umkrystallisiert aus Wasser, Alkohol, Wasser, Toluol und Wasser. Schmp. 144°.

0,1345 g Subst.: 36,68 ccm N₂ (21°, 740 mm).

C₆H₄O₆N₂ (184,05) Ber. N 15,23 Gef. N 15,35

Schwefeltrioxyd und m-Dinitrobenzol

m-Dinitrobenzol wurde mit 10 Teilen rauchender Schwefelsäure von 35% Schwefeltrioxyd mehrere Stunden bei 140—150°

¹⁾ J. Hepp, Ann. Chem. 215, 354 (1871).

²⁾ O. N. Witt u. F. Kopetschni, Ber. 45, 1135 (1912).

gerührt, die dunkel gefärbte Reaktionsmasse in Wasser gegossen und sodaalkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Natriumsulfat und das unveränderte Dinitrobenzol wurden abgeschleudert und mit wenig Eiswasser gewaschen.

Aus dem Filtrat erhält man durch etwa 10-maliges Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol schließlich 2 Körper vom Schmp. 64° und 113° . Die Trennung erfolgt am besten nach den Angaben von A. F. Holleman¹⁾.

Die Identität der erhaltenen Dinitrophenole wurde durch Mischschmelzpunkte nachgewiesen. Die beiden isomeren Dinitrophenole werden in einem ungefähren Verhältnis von 6 Teilen 2,4-Dinitrophenol zu einem Teil 2,6-Dinitrophenol erhalten.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 21, 433 (1902).