

Die Nitrierung von Phenolen in Chloroform

Von

E. BARONI und W. KLEINAU

Aus dem I. Chemischem Laboratorium der Universität Wien

(Eingegangen am 27. 5. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 6. 1936)

Die Nitrierung von Derivaten des Oxybenzols ist ebenso wie deren Halogenierung leicht durchführbar und präparativ mit den einfachsten Mitteln zu erreichen. Diese Umsetzung beschränkt sich jedoch nicht allein auf die Einführung der Nitrogruppe in die betreffende aromatische Verbindung, sondern sie wird von Oxydationsreaktionen unter gleichzeitiger Reduktion der Salpetersäure bzw. des nitrierenden Agens begleitet. Dabei entstehen stets mehr oder weniger Nebenprodukte, deren Charakterisierung oft Schwierigkeiten bereitet, zumal wenn es sich um harzähnliche Produkte handelt.

Bisher wurden Phenole normalerweise in Mischsäure, Wasser, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Äther usw. nitriert. Hierüber, sowie über eine große Anzahl von Messungen der Nitrierungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Solventien, liegt reichhaltiges Literaturmaterial vor.

Bei Verfolgung der Kinetik des Nitrierungsverlaufes wurden auf Grund von Abweichungen möglicherweise vorhandene katalytische Einflüsse in Erwägung gezogen.

MARTINSEN¹, der in Schwefelsäure als Lösungsmittel die Kinetik von Nitrierungen untersucht hat, fand, daß die im Laufe der Reaktion entstandenen und in der Schwefelsäure gelösten Stickoxyde ohne Einfluß auf den Verlauf der Nitrierung sind, wohl aber beeinflußt die Menge der Stickoxyde außerordentlich die Nitrierung von Phenol und p-Kresol in wässriger Lösung.

Der katalytische Einfluß der salpetrigen Säure und der Stickoxyde, wie er hier festgestellt wurde, war daraufhin besonderer Gegenstand der Untersuchungen von KLEMENC². KLEMENC nahm bei seinen Messungen Rücksicht auf diese Komponenten und führte seine Versuche mit in Äther gelöstem Stickstoffdioxid durch.

WIBAUT³ hat die Geschwindigkeit der Nitrierung einiger Benzolderivate in Essigsäureanhydrid gemessen und hält es gleichfalls für annehmbar, daß diese durch entstehende Stickoxyde katalytisch beeinflußt wird.

¹ Z. physik. Chem. **59**, 385.

² Diese Zeitschrift **35** (1914) 85, **39** (1918) 641.

³ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34** (1915) 241, auch A. COHEN u. P. WIBAUT, ebenda **54** (1935) 409.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Säurekonzentrationen, der Temperatur und des Einflusses der katalytischen Komponenten hat KARTASCHEW⁴ den Nitrierungsmechanismus genau studiert.

Nach seinen Ergebnissen spielt auch die Reinheit des Ausgangsmaterials eine maßgebende Rolle, eine Feststellung, die wir bestätigen können. Weitere Arbeiten über den Nitrierungsvorgang und dessen Kinetik liegen von VEIBEL⁵ vor.

Die Nitrierung des Phenols mit Salpetersäure erfolgt auf sehr einfache Weise, wobei aber immer der Konzentration Rechnung getragen werden muß. Dementsprechend wird bei den gebräuchlichsten Darstellungsvorschriften für ortho- und para-Nitrophenol die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure vorgenommen und durch Einhalten bestimmter Temperatur die Bildung höher nitrierter Produkte hintangehalten⁶. Die bestenfalls dabei zu erzielenden Ausbeuten betragen nie mehr als 70% an Mononitrophenolgemisch.

Auch die von F. ARNALL⁷ als aussichtsreich vorgeschlagene Methode der Nitrierung des Phenols in Eisessiglösung ergibt im günstigsten Falle 70% der theoretisch möglichen Menge an Nitrophenol. Außerdem ist die Entfernung der Essigsäure sehr umständlich und zeitraubend. Andere Verfahren, welche gute Ausbeuten — ohne Verwendung von Salpetersäure als Nitrierungsmittel — zu erzielen gestatten, sind folgende:

1. H. WIELAND⁸ Nitrierungsmittel: N_2O_4 ; Lösungsmittel: Petroläther-Benzol; bei tiefer Temperatur, Ausbeute bis 85% d. Th.

2. F. FRANCIS⁹ Nitrierungsmittel: Benzoylnitrat; Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff; bei niedriger Temperatur (liefert fast nur o-Nitrophenol).

3. K. AUWERS¹⁰ Nitrierungsmittel: Stickoxyde; Lösungsmittel: Benzol; bei niedrigeren Temperaturen.

4. PICTET¹¹ Nitrierungsmittel: Acetylnitrat; Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff oder Essigsäureanhydrid; bei tiefer Temperatur.

Das Verfahren von SKRAUP und BEIFUSS¹² (Nitrierung von Phenol mittels Nitromethan in Pyridin bei -18°) ist präparativ vollkommen unbrauchbar.

Infolge der Darstellung der entsprechenden Nitrierungsmittel sind alle vorhin angeführten Methoden präparativ umständlich.

Eine einfache Methode führen BEAUCOURT und HÄMMERLE¹³ an, bei der sie unter Verwendung von Salpetersäure bestimmter Konzentration eine Ausbeute von 77 bis 82% an Mononitrophenolgemisch erreichen.

⁴ Chem. Zbl. 1928, I, 2940.

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1577, 1582.

⁶ HENLE, Anleitung für das organisch-chemische Praktikum, 1927, S. 39, sowie auch F. ULLMANN, Organisch-chemisches Praktikum und L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers.

⁷ J. chem. Soc. London **125** (1924) 811.

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 1776.

⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 3801.

¹⁰ Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 456.

¹¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 1163.

¹² Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1074.

¹³ J. prakt. Chem. (2) **120**, 185.

Die Nitrierung von substituierten Phenolen, deren Substituenten keinen funktionellen Charakter besitzen, war zunächst Gegenstand unserer Untersuchung. Die einfachsten Vertreter dieser Körperklasse stellen die Kresole dar.

o-Kresol liefert nach den verschiedenen Nitrierungsmethoden¹⁴ meist ein Gemisch von Mononitro- bzw. Mono- und Dinitroverbindungen. F. BOVINI¹⁵ erhält mit Hilfe des Mischsäureverfahrens bis zu 80% des eingesetzten o-Kresols als 3, 5-Dinitro-o-Kresol. Die Methode nach WIELAND¹⁶ ergibt zu gleichen Teilen 3-Nitro- und 5-Nitro-o-Kresol. Läßt man hingegen Salpetersäure (D=1, 4) bei -15° C auf o-Kresol in Eisessig einwirken¹⁷, so resultiert ein Gemisch von 3-Nitro-, 5-Nitro- und 3, 5-Dinitro-o-Kresol.

Das Gleiche gilt für die Nitrierung von p-Kresol.

Die Einführung der Nitrogruppe nach STÄDEL¹⁸ liefert zum größten Teile Mononitrokresole und wenig Dinitroprodukt. Die Ausbeute beträgt in günstigen Fällen 58%, wovon 50% als Mononitroverbindung und 8% als Dinitroverbindung zu errechnen sind.

Bei unserem Verfahren erhält man in beiden oben genannten Fällen immer die Dinitroverbindung allein.

m-Kresol liefert nach sämtlichen bekannten Nitrierungsverfahren¹⁹ in schlechter Ausbeute folgende Produkte, die zueinander in wechselndem Mengenverhältnis stehen: 2-Nitro-m-Kresol, 4-Nitro-m-Kresol und 6-Nitro-m-Kresol. In unserem Falle erhält man ebenfalls zwei Produkte, und zwar 4-Nitro- und 6-Nitro-m-Kresol in mäßiger Ausbeute.

Weiters versuchten wir die Nitrierung von Cyclohexylphenolen²⁰ und konnten sowohl von der ortho- als auch von der para-Verbindung in sehr guter Ausbeute — nach BARTLETT und GAR-

¹⁴ E. NÖLTING und E. SALIS, Ber. deutsch. chem. Ges. **14** (1881) 986, NÖLTING u. O. KOHN, **17** (1884) 370.

¹⁵ Chem. Zbl. 1928, II, 112.

¹⁶ loc. cit.

¹⁷ G. PH. GIBSON, J. chem. Soc. London **127** (1925) 42.

¹⁸ Liebigs Ann. Chem. **217** (1883) 53.

¹⁹ Eisessig-Salpetersäure: STÄDEL, Liebigs Ann. Chem. **217** (1883) 51; **259** (1890) 210; KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMAN, Ber. deutsch. chem. Ges. **42** (1909) 3098. Benzol-Salpetersäure: SCHULTZ, Ber. deutsch. chem. Ges. **40** (1907) 4322. Benzol-N₂O₄: WIELAND, Ber. deutsch. chem. Ges. **54** (1921) 1750. Schwefelsäure-Salpetersäure: G. PH. GIBSON, J. chem. Soc. London **123** (1923) 1269.

²⁰ J. F. BARTLETT und C. E. GARLAND, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2064.

LAND beträgt diese nur 65 % bzw. 73 % — die entsprechenden Dinitroderivate darstellen.

Bei dem Versuch, diese Methode auch auf Dioxybenzole anzuwenden, waren die Resultate stets negativ.

Setzt man zu einer Lösung von Hydrochinon in Chloroform einige Tropfen Salpetersäure, so entsteht sofort eine starke Gelbfärbung, die auch bei weiterem Zusatz von Salpetersäure sich nicht ändert. Es bildet sich in quantitativer Ausbeute Chinon. Eine vorübergehende Bildung von Chinhydron war nicht zu beobachten.

Brenzkatechin und Resorcin geben beim normalen Nitrierungsvorgang in Chloroform selbst bei Einhaltung bestimmter Temperatur und bestimmter Konzentration keine einheitlichen und reproduzierbaren Produkte.

Phenole mit funktionellen Gruppen, z. B. Oxybenzoesäuren, verhalten sich bei unserer Nitrierungsmethode, im Gegensatz zu den oben besprochenen Verbindungen, sehr verschieden.

Salicylsäure liefert meist zwei Monosubstitutionsprodukte (3-Nitro- und 5-Nitrosalicylsäure) nebst Nitrophenolen, deren Entstehung durch Austausch der Carboxylgruppe gegen die Nitrogruppe erklärt werden kann. Die verschiedenen Nitrierungsverfahren beschränken sich auf geringe Ausbeuten²¹, die außerdem durch die umständliche Trennung der einzelnen Komponenten noch vermindert wird. Unsere Methode liefert nur 3-Nitrosalicylsäure in einer Ausbeute von fast 100 % der Theorie.

Die p-Oxybenzoesäure ergibt, ebenso wie die Salicylsäure, bei der Nitrierung neben Mono- bzw. Dinitroprodukten, 2, 4-Dinitrophenol²². Bei Überprüfung der Angaben DENINGERS²³ gelangten

²¹ HÜBNER, Liebigs Ann. Chem. **195** (1879) 7 (in Eisessig); A. DENINGER, J. prakt. Chem. (2) **42** (1890) 550 (in Schwefelsäure); R. HIRSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **33** (1900) 3239 (Mischsäuremethode); MELDOLA, FOSTER und BRIGHTMAN, J. chem. Soc. London **111** (1917) 530 (in verd. Salpetersäure); PH. SAHAY VARMA und D. A. KULKARNI, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 143 (Nitrosulfonsäure); N. MELDRUM und W. HIRVE, J. Ind. chem. Soc. **5** (1928) 95 (in verd. Salpetersäure); A. CROCKER GOUGH und H. KING, J. chem. Soc. London **137** (1930) 669 (in verd. Salpetersäure).

²² L. BARTH, Zschr. f. Chem. 1866, II, 647 (in Salpetersäure); P. GRIESS, Ber. dtsh. chem. Ges. **20** (1887) 408 (verd. Salpetersäure); E. DIEPOLDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **29** (1896) 1756 (Salpetersäure); F. REVERDIN, Chem. Zbl. 1908, II, 159 (Mischsäure); H. SALKOWSKI, Liebigs Ann. Chem. **367** (1909) 348 (wie Reverdin); J. BIEHRINGER und W. BORSUM, Ber. dtsh. chem. Ges. **48** (1915) 1314 (Nitrosylschwefelsäure).

²³ J. prakt. Chem. (2) **42** (1890) 552.

wir nie zu einer Ausbeute von 91 % an 3-Nitro-4-Oxybenzoesäure. Die anderen Autoren unterlassen es, die Ausbeuten der von ihnen erhaltenen Produkte anzugeben.

Die von einigen Verfassern angegebene Bildung von 2, 6-Dinitro-4-Oxybenzoesäure als Hauptprodukt war in unserem Falle nicht zu beobachten.

Über die Nitrierung der *m*-Oxybenzoesäure können wir vorläufig nichts aussagen, da wir in geringer Ausbeute ein Produkt erhielten, dessen Aufarbeitung, bzw. Identifizierung noch aussteht.

Unsere Versuche hatten, wie erwähnt, die Nitrierung phenolischer Benzolderivate in Chloroform zum Ziele, um diese Methode in erster Linie auf ihre Brauchbarkeit für präparative Zwecke zu prüfen, wobei das Hauptaugenmerk auf Einfachheit in der Durchführung und Erzielung guter Ausbeuten gerichtet war.

Vom Lösungsmittel verwendeten wir niemals weniger als 200 *cm*³, bei Einwaagen von durchschnittlich 10 *g*. Dann wurde ein geringer Überschuß der zur Nitrierung theoretisch notwendigen Salpetersäure (*D*=1,4) allmählich bei Zimmertemperatur, gegebenenfalls unter Wasserkühlung dem Reaktionsgemisch zugesetzt, wobei 20° C möglichst nicht überschritten wurden. Die nitrierten Proben ließen wir gewöhnlich über Nacht stehen, und wenn sie in Chloroform klar gelöst waren, entfernten wir die überschüssige Salpetersäure durch Ausschütteln mit Wasser. Voraussetzung für diese Reinigungsmethode ist natürlich Schwerlöslichkeit der entstandenen Nitroprodukte in Wasser, was meistens der Fall ist, sowie deren völlige Löslichkeit in Chloroform. Waren Körper entstanden, die in mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten oder solchen Gemischen, wie z. B. Äther und Chloroform, sich nicht vollständig lösen ließen, und infolgedessen auch durch Ausschütteln mit Wasser von überschüssiger Salpetersäure und Stickoxyden nicht zu reinigen waren, so wählten wir zu ihrer Isolierung den Umweg über die Darstellung der Natriumsalze, welche beim Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit verdünnter Lauge unter Dunkelrotfärbung quantitativ in der wässerig-alkalischen Schichte in Lösung gingen. Die weitere Aufarbeitung geschah in allen Fällen nach den allgemein üblichen Methoden.

Das immer wieder von Neuem als Lösungsmittel verwendete, abdestillierte Chloroform war durch einmaliges Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge, Trocknen mittels Natriumsulfat und anschließende Destillation über wenig Phosphorpentoxyd gereinigt.

Wurde die Ausschüttelung mit Kalilauge unterlassen, so war bei Verwendung des stickoxydhaltigen Chloroforms bereits bei Lösungsbeginn der zu nitrierenden Substanz — ohne daß Salpetersäure zugesetzt war — durch Rotfärbung der Lösung eine beginnende Nitrierung zu beobachten, welche lediglich durch die im Chloroform gelösten Stickoxyde hervorgerufen sein konnte, — ein Beweis für deren katalytische Wirksamkeit. Selbst nach längerem Stehen von Salpetersäure p. a. mit reinstem, alkoholfreiem Chloroform tritt plötzlich ohne Vorhandensein irgendeiner Substanz Stickoxydentwicklung auf.

Experimenteller Teil.

Phenol.

10 g Phenol werden in 200 cm^3 Chloroform gelöst und 30 cm^3 Salpetersäure ($D=1,4$) in Portionen zu je 3 cm^3 unter Schütteln zugegeben. Durch Kühlen mit Leitungswasser wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ca. 15° gehalten. Nach längerem Stehen und zeitweiligem Schütteln wird die Lösung zweimal mit je 100 cm^3 Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten Wasserauszüge werden nach einmaligem Ausziehen mit Chloroform verworfen. Die vereinigten Chloroformlösungen werden mit Natriumsulfat oder durch mehrmalige Filtration vom Wasser befreit und sofort am Wasserbade destilliert. Der rotgelbe, ölige Rückstand erstarrt nach kurzem Stehen zu einer gelben Kristallmasse, die nach dem Trocknen über fester Kalilauge im Vacuum 13,15 g wog (87% d. Th.).

Dieses Gemisch aus o- und p-Nitrophenol wird nach den üblichen Methoden getrennt; es besteht zu 30% aus der ortho-Verbindung und zu 70% aus der para-Verbindung.

Läßt man Stickoxyde (durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Arsenik erhalten) auf Phenol in siedendem Chloroform einwirken, so erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Trinitrophenol, wovon ein Drittel auf o-Nitrophenol entfällt.

Man erhält aus 10 g Phenol 17,6 g Nitrierungsprodukt, 11,7 g davon scheiden sich sofort in reinem, kristallisierten Zustande ab.

o-Kresol.

10 g festes o-Kresol (F. 29,5°) werden in 200 cm^3 Chloroform gelöst und bei 15° mit 30 cm^3 Salpetersäure ($D=1,4$) nitriert. Aufarbeitung wie bei Phenol.

Ausbeute: 16·0 g 4, 6-Dinitro-o-Kresol (88 % d. Th.) vom Schmp. 84°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man gelbe Kristalle vom Schmp. 86—87° C.

Acetylprodukt, Nadeln aus verd. Alkohol vom Schmp. 96·5°.

m-Kresol.

20 g m-Kresol (SCHERING-KAHLBAUM, Kp. 198—200° C, zweimal destilliert²⁴) in 200 cm³ Chloroform gelöst und bei 35° C mit 20 cm³ Salpetersäure nitriert. Aufarbeitung wie bei Phenol.

Mit Wasserdampf gelingt es, das 6-Nitro-m-Kresol (4-Nitro-3-Oxy-1-Methylbenzol) quantitativ abzutrennen. Ausbeute: 7·2 g, Schmp. 55·3°. Acetylprodukt: Schmp. 48°.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil wird mit Äther aus der wässrigen Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers erhält man 12·2 g 4-Nitro-m-Kresol (6-Nitro-3-Oxy-1-Methylbenzol) vom Schmp. 126—128°. Das Acetylprodukt schmilzt bei 35°.

2-Nitro-m-Kresol (2-Nitro-3-Oxy-1-Methylbenzol) wird nicht erhalten.

Gesamtausbeute: 19·4 g (68 % d. Th.).

p-Kresol.

9·1 g festes p-Kresol (Schmp. 36°) in 200 cm³ Chloroform gelöst und mit 30 cm³ Salpetersäure bei 15° C nitriert. Aufarbeitung wie bei Phenol.

Rohausbeute: 14·3 g 2, 6-Dinitro-p-Kresol (87 % d. Th.) vom Schmp. 77—79°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff gelbe Kristallnadeln vom Schmp. 82—82·5°. Acetylprodukt: weiße, prismatische Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 152°.

o-Cyclohexylphenol.

5 g o-Cyclohexylphenol²⁵ in 100 cm³ Chloroform mit 15 cm³ Salpetersäure (D=1,4) nitriert. Temperatur unter 30° C. Aufarbeitung wie bei Phenol.

Ausbeute: 7 g 4, 6-Dinitro-o-cyclohexylphenol (93 % d. Th.), Schmp. 104—105°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol liegt der Schmp. bei 106°.

²⁴ Die Ausbeute sinkt sehr rasch ab, falls das m-Kresol nicht durch mehrmalige Destillation weitgehend gereinigt wird.

²⁵ Dargestellt nach F. BARTLETT und E. GARLAND, loc. cit.

p-Cyclohexylphenol.

10 g p-Cyclohexylphenol²⁶ (Schmp. 132°, Blättchen aus Cyclohexan) in 200 cm³ Chloroform mit 30 cm² Salpetersäure nitriert. Aufarbeitung wie bei Phenol.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleiben 14·2 g 2, 6-Dinitro-p-cyclohexylphenol, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Chloroform den Schmp. 86·5—87° zeigen. Ausbeute: 94 % d. Th.

o-Oxybenzoesäure.

10 g Salicylsäure reinst werden unter Erwärmen in 200 cm³ Chloroform gelöst. Bei Zugabe der Salpetersäure fällt etwas aus, jedoch sind keine Anzeichen einer Reaktion zu bemerken. Nachdem zwei Drittel der Salpetersäure in kleinen Anteilen zugefügt worden sind, tritt plötzlich reichliche Entwicklung von Stickoxyden auf und die Temperatur steigt rasch an. Durch Kühlen hält man die Reaktion bei zirka 15 bis 18° C und gibt die restliche Menge der Salpetersäure (insgesamt 20 cm³) zu. Das Reaktionsprodukt scheidet sich allmählich als kristallinische Masse ab, die durch Ausschütteln mit dem gleichen Volumen verdünnter Natronlauge unter Rotfärbung in Lösung geht.

Die wässrig-alkalische Schichte wird mit Salzsäure angesäuert und der sich bildende, schwach gelb gefärbte Niederschlag ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers kristallisiert man die gebildete 5-Nitro-2-Oxybenzoesäure aus wässrigem Alkohol um.

Feines, weißes Kristallpulver vom Schmp. 230—231·5°. Ausbeute: 13·2 g (99 % d. Th.).

Die Bildung sowohl von Dinitrophenol als auch von 3-Nitro-2-Oxybenzoesäure tritt nicht ein.

Die Bromierung der 5-Nitro-2-Oxybenzoesäure liefert in quantitativer Ausbeute 5-Nitro-3-Brom-2-Oxybenzoesäure. Weiße Nadeln aus Wasser. Schmp. 225—226°.

p-Oxybenzoesäure.

5 g p-Oxybenzoesäure reinst (Schmp. 210°) in 400 cm³ Chloroform (wobei nicht alles in Lösung geht) werden mit 15 cm³ Salpetersäure (D=1, 4) versetzt und gut durchgeschüttelt. Die Reaktion ist nach zwölf Stunden beendet, dabei ist der unlösliche Rückstand fast vollständig verschwunden. Nach Zusatz von

²⁶ Dargestellt nach F. BARTLETT und E. GARLAND, loc. cit.

Äther und zweimaligem Waschen mit Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittelgemisch abdestilliert.

Der kristallisierte Rückstand ergab nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmp. im Bereiche von 120 bis 128°.

Beim Digerieren der Kristallmasse mit wenig kaltem Chloroform ist es möglich, eine leicht lösliche Fraktion, deren Hauptmenge aus 2, 4-Dinitrophenol (Schmp. 112°) besteht, und eine in Chloroform schwer lösliche Fraktion, aus reiner 4-Oxy-3-Nitrobenzoesäure (Schmp. 184—185·5°) bestehend, zu erhalten.

3, 5-Dinitro-4-Oxybenzoesäure hatte sich nicht gebildet, da mit Naphthalin und Acenaphten keine charakteristischen Fällungen zu beobachten waren.

Die Ausbeute beträgt: 5·0 g (75 % d. Th.).

Die Acetylierung ergibt ein weißes Kristallpulver, aus Wasser umzukristallisieren, Schmp. 148°.

α -Naphthol.

6·5 g α -Naphthol in 200 cm^3 Chloroform gelöst, werden bei zirka 20° unter Zusatz von 15 cm^3 Salpetersäure in Portionen zu je 1 cm^3 im Verlaufe von zehn Minuten nitriert. Die rotgefärbte Lösung schüttelt man zweimal mit je 100 cm^3 Wasser aus, extrahiert die Wasserauszüge einmal mit Chloroform und trocknet schließlich das Chloroform, indem man es einige Male durch Filter gießt. Nach Abdestillieren des Chloroforms erhält man einen roten Kristallbrei. Dieser wird in 10 % iger Natronlauge gelöst, durch Zusatz von Salzsäure (1:1) gefällt, abgesaugt und aus alkoholischer Lösung durch Wasser abgeschieden.

Gelbe Kristalle von 2, 4-Dinitro- α -Naphthol, Schmp. 136 bis 137°.

Die Ausbeute wechselt je nach Reinheit des Ausgangsproduktes außerordentlich.

Unsere Versuche werden fortgesetzt und auf weitere Körperklassen ausgedehnt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine rasch durchführbare Nitrierungsmethode von Derivaten des Oxybenzols gezeigt, die in den meisten Fällen, zumal wenn es sich um ortho- oder para-substituierte Phenole handelt, mit guter Ausbeute zu eindeutigen Endprodukten führt.

2. Es wird das Beispiel einer Nitrierung in heterogener Phase angeführt, die infolge ihrer Einfachheit für kinetische Messungen von Bedeutung sein kann.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. MARK als Vorstand des I. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien für die Ermöglichung dieser Arbeit bestens zu danken.