

so daß die folgende Formelgleichung den schließlichen Reaktionsverlauf darstellt:



Im Zwischenstadium der Reaktion bilden sich Quecksilberadditionsprodukte, die unter der Einwirkung überschüssiger Salpetersäure wieder zerfallen. Über diese wird später berichtet werden.

Bei der weiteren Ausarbeitung des Verfahrens zeigte sich, daß statt der fertigen Salpetersäure auch die einzelnen Stickoxyde bzw. deren Hydrate mit Vorteil benutzt werden können. So sind in dieser Weise salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd und Salpetersäure-anhydrid zur Verwendung geeignet.

Zur Darstellung von Dinitro-phenol-(1.2.4) läßt man z. B. 120 g Benzol mit 20 g Quecksilbernitrat vermischt, unter Zusatz von 270 g Stickstofftetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen. Der Fortschritt der Reaktion läßt sich an dem ausgeschiedenen Reaktionswasser schon äußerlich erkennen; bald erstarrt die ganze Masse, die nun fast ganz aus reinem Dinitrophenol besteht.

Die Verwendung der Stickoxyde zur Darstellung der Nitrophenol-Verbindungen kann auch so erfolgen, daß man sie mit Salpetersäure zusammen zur Anwendung bringt.

Man läßt auf 120 g Benzol eine Lösung von 10 g salpetersaurem Quecksilber und 500 g 50-proz. Salpetersäure einwirken, indem man allmählich 50 g Stickstoffdioxyd hinzufügt. Die Reaktion findet zweckmäßig unter Rühren bei 50° statt. Nach beendeter Reaktion scheidet sich auch hier das gebildete Dinitrophenol in kristallisierter Form ab.

Das Wesentliche der neuen Reaktion besteht also in der Darstellung von Nitrophenolen direkt aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen in einer Operation ohne vorübergehende spezielle Herstellung der zugrunde liegenden Phenole.

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 74. R. Wolfenstein und W. Paar: Über Nitrierung der Benzoesäure in Gegenwart von Quecksilber.

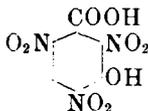
(Eingegangen am 10. Februar 1913.)

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoesäure führt bekannterweise zu den Nitro-benzoesäuren. Ganz anders dagegen vollzieht sich diese Reaktion in Gegenwart von Quecksilber und seinen Verbindungen. Hierbei findet nämlich neben der bloßen Nitrierung der Benzoesäure gleichzeitig eine Oxydation statt, indem analog dem

Verhalten des Benzols bei der Nitrierung in Gegenwart von Quecksilber eine Hydroxylgruppe in den aromatischen Kern eintritt. So entsteht eine nitrierte Oxybenzoesäure und zwar eine Trinitro-oxybenzoesäure.

Diese Trinitro-oxybenzoesäure ist durch ihre Eigenschaften scharf charakterisiert; sie krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 180° (unkorr.) und bildet eine Reihe von Salzen mit charakteristischem Krystallwassergehalt. So krystallisieren das Natrium-, Kalium-, Barium- und Silbersalz mit je 2 Mol., das Kupfersalz mit 5 Mol. Wasser. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol.

Der Konstitutionsbeweis der hier neu gewonnenen Trinitro-oxybenzoesäure und ihr Zusammenhang mit den früher aufgefundenen Trinitrooxybenzoesäuren ließ sich leicht durch das Verhalten der Säure beim Erhitzen erbringen, indem die Verbindung hierbei unter Kohlensäureabspaltung in Pikrinsäure übergeht. Daraus folgt unzweideutig die Konstitution der Säure als 2.4.6-Trinitro-3-oxybenzoesäure,



Diese 2.4.6-Trinitro-*m*-oxybenzoesäure stellt das niedere Homologe der Nitrococcussäure (2.4.6-Trinitro-oxy-toluylsäure) vor<sup>1)</sup>.

In der Literatur befinden sich über Trinitro-oxybenzoesäuren nur ungenaue, zum Teil widersprechende Angaben. Es werden zwei verschiedene Verbindungen angenommen.

Die eine dieser beiden Säuren wurde von Grieb<sup>2)</sup> durch Nitrieren von *m*-Diazo-benzoamino-benzoesäure und ferner von Beilstein und Geitner<sup>3)</sup> durch Eintragen von *m*-Amino-benzoesäure in rauchende Salpetersäure erhalten. Für diese Säure wird als charakteristisch der Krystallwassergehalt des Bariumsalzes — 3 Mol. — angegeben.

Die andere Trinitro-oxybenzoesäure, welche in der Literatur bekannt ist, wurde von Schardinger<sup>4)</sup> bei der Nitrierung des Anthraflavons erhalten. Diese Säure krystallisiert wie die von uns gewonnene mit 1 Mol. Wasser, und auch der Krystallwassergehalt ihrer Salze ist dem der hier aufgefundenen 2.4.6-Trinitro-*m*-oxybenzoesäure

<sup>1)</sup> Liebermann und van Dorp, A. **163**, 100.

<sup>2)</sup> Grieb, A. **117**, 30.

<sup>3)</sup> Beilstein und Geitner, A. **139**, 12.

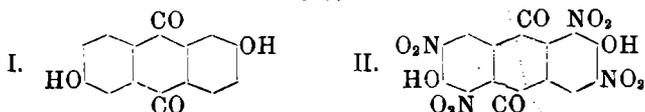
<sup>4)</sup> Schardinger, B. **8**, 1491 [1875].

gleich, aber der Schmelzpunkt wird von Schardinger zu 105° angegeben, weicht also um 75° von der von uns gefundenen Säure ab. Schardinger vermutet betreffs der Konstitution seiner Säure, daß sie ein Trinitroderivat der *p*-Oxybenzoesäure sei.

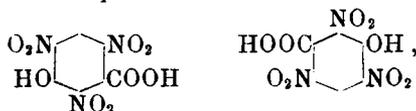
Zur Konstitutionsaufklärung der früher erhaltenen Trinitro-oxybenzoesäuren schien es nun nötig, sie nach den vorhandenen Angaben darzustellen, und zwar wurde zunächst die eine der beiden bekannten Säuren durch Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Amino-benzoesäure nach der Vorschrift von Beilstein und Geitner gewonnen. Hierbei stellte sich nun überraschenderweise heraus, daß diese Säure sich mit der von uns aus Benzoesäure erhaltenen 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure vollkommen identifizierte, sowohl im Wassergehalt der Säure selber, wie in dem ihrer Salze, im Schmelzpunkt, in den Löslichkeitsverhältnissen und schließlich auch im Abbau zur Pikrinsäure. Da ferner in neuerer Zeit Léger<sup>1)</sup> die von Grieb durch Nitrierung der *m*-Diazobenzo-*m*-aminobenzoesäure erhaltene Säure als 2.4.6-Trinitro-oxy-benzoesäure erkannte, wenn er auch den für diese Säure von uns gefundenen charakteristischen Krystallwassergehalt nicht angibt, so sind die in der älteren Literatur erhaltenen widersprechenden Angaben dementsprechend klargestellt.

Nunmehr wurde die von Schardinger durch Nitrierung von Anthraflavon erhaltene Trinitro-oxy-benzoesäure untersucht. Zur Zeit der Schardingerschen Arbeit hielt man das Anthraflavon für eine einheitliche Verbindung, während es jetzt erwiesen ist, daß Anthraflavon aus zwei Isomeren besteht; aus der Anthraflavinsäure und dem *m*-Benz-dioxy-anthrachinon. Da nun nicht feststand, aus welcher dieser beiden Verbindungen bzw. ob aus beiden sich dieselbe Trinitro-oxy-benzoesäure bilden würde, mußten beide Ausgangsmaterialien der Nitrierung unterworfen werden.

Hierbei erhielt man aus der Anthraflavinsäure (I) zunächst die Tetranitro-anthraflavinsäure (II), die sich durch weitere Einwir-



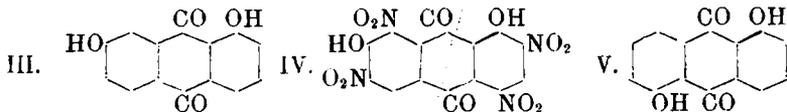
kung von Salpetersäure quantitativ in eine Trinitro-oxy-benzoesäure,



<sup>1)</sup> Léger, C. r. 151, 1128 [1910]; 153, 114 [1911].

überführen ließ. Diese erwies sich nun mit der 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoessäure in jeder Beziehung identisch.

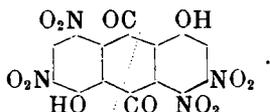
Das *m*-Benz-dioxy-anthrachinon (III) verhielt sich bei der Nitrierung ebenfalls gleich der Anthraflavinsäure; es bildete sich hierbei



zunächst das Tetranitro-*m*-benzdioxy-anthrachinon (IV), welches sich weiterhin in 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoessäure:



abbauen ließ. Neben der Anthraflavinsäure und dem *m*-Benzdioxo-anthrachinon entsteht bei der Kondensation von *m*-Oxy-benzoessäure noch ein drittes Isomeres, das Anthrarufin (V). Aus diesem hatte Liebermann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäure eine Tetranitro-Verbindung dargestellt. Es wurde nun versucht, diese Tetranitro-Verbindung weiter abzubauen, da sich hieraus, falls der Abbau auch zur 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoessäure führen würde, die Konstitution der Tetranitro-Verbindung schlüssig ergeben mußte. Diese Reaktion verläuft in der Tat quantitativ in dieser Richtung, so daß demnach das Tetranitro-anthrarufin folgende Konstitution besitzt:



Hier sei auch erwähnt, daß Léger<sup>2)</sup> durch Nitrierung der Chrysaminsäure ebenfalls zu der 2.4.6-Trinitro-oxy-benzoessäure gelangt ist.

Nachdem sich so gezeigt hatte, aus welchen verschiedenen Ausgangsmaterialien und wie leicht sich immer wieder die 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoessäure bildet, stellten wir diese schließlich nach der theoretisch einfachsten Methode, d. h. durch direkte Nitrierung von *m*-Oxy-benzoessäure dar. Diese Reaktion verläuft glatt und quantitativ, so daß die 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoessäure jetzt eine sehr leicht zugängliche Verbindung ist.

<sup>1)</sup> Liebermann, B. 12, 188 [1879].

<sup>2)</sup> Léger, l. c.

## Experimenteller Teil.

Darstellung der 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure  
aus Benzoesäure.

50 g Benzoesäure werden in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler mit einem Gemisch von 5 g Quecksilbernitrat und 300 g Salpetersäure ( $s = 1.35$ ) versetzt und in einem Salzwasserbad allmählich erwärmt. Bald entwickeln sich nitrose Gase, welche den Beginn der Reaktion anzeigen; um diese Reaktion in Gang zu halten, wurde die Temperatur des Salzwasserbades allmählich auf  $105^\circ$  gesteigert und die Masse noch 20 Stunden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, von unveränderter Benzoesäure abfiltriert, das Filtrat zur Entfernung des Quecksilbers alkalisch gemacht, die vom Quecksilberoxyd befreite Lösung etwas eingeeengt und dann mit Schwefelsäure wieder angesäuert, um die Nitrierungsprodukte in Freiheit zu setzen. Nun wurde weiter zur Isolierung der gebildeten Nitroverbindungen die saure Lösung mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine gelbe sirupartige Masse zurück, die nach einigen Stunden fest wurde. Diese wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Lösung weiße Krystalle ab, die sich als *m*-Nitro-benzoesäure erwiesen. Schmp.  $140^\circ$ .

0.1837 g Sbst.: 0.3405 g  $\text{CO}_2$ , 0.0532 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2082 g Sbst.: 15.5 ccm N ( $24^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ . Ber. C 50.30, H 3.00, N 8.38.  
Gef. » 50.55, » 3.22, » 8.30.

Die gebildete Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure befand sich nun in der wäßrigen Mutterlauge, aus der sich zunächst noch etwas *m*-Nitro-benzoesäure ausschied, von der abfiltriert wurde. Durch weiteres vorsichtiges Konzentrieren der Lösung ließen sich dann die in Wasser leicht löslichen gelben Krystalle der Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure erhalten. Zur Analyse wurden diese von etwa noch anhaftender *m*-Nitrobenzoesäure durch mehrmaliges Erwärmen mit Benzol befreit. Getrocknet wurde die Substanz in einem Warmvakuumtrockenapparat über Phosphorsäureanhydrid bei ca.  $100^\circ$  und 20 mm Druck.

0.2657 g Sbst. (lufttr.) verloren 0.0168 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4064 g Sbst. verloren 0.0262 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  6.19 Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  6.32, 6.44.

0.1971 g wasserfr. Sbst.: 0.2204 g  $\text{CO}_2$ , 0.0293 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1990 g Sbst.: 27.3 ccm N ( $18^\circ$ , 756 mm).

$\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9$ . Ber. C 30.77, H 1.10, N 15.38.  
Gef. » 30.99, » 1.65, » 15.67.

Ferner verbrauchten bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus bezw. gegen Kongopapier:

0.3047 g Sbst.: 22 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_6H(NO_2)_3(OH).COOH$ . Ber. 0.0513 g Na. Verbr. 0.0506 g Na.

Es wurden in dem obigen Nitrierungsversuch 12 g Trinitro-oxy-benzoesäure neben 5 g *m*-Nitro-benzoesäure und 30 g unveränderter Benzoesäure erhalten. Bei Anwendung einer stärkeren Salpetersäure bildet sich mehr *m*-Nitro-benzoesäure und weniger Trinitro-oxy-benzoesäure; geht man dagegen mit der Konzentration der Salpetersäure noch weiter herab, so bleibt fast alle Benzoesäure unverändert.

Überführung der Trinitro-oxy-benzoesäure in Pikrinsäure.

Die Trinitro-oxy-benzoesäure spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab, indem sie in Pikrinsäure übergeht. Diese Kohlensäureabspaltung findet am besten bei 195° statt, indem man die Trinitro-oxy-benzoesäure im Paraffinbad erhitzt. Es ist jedoch hierbei die Vorsicht zu gebrauchen, nur kleinere Mengen Trinitro-oxy-benzoesäure im einzelnen Versuch zu erhitzen, weil sonst leicht Verpuffung eintritt. Es erwies sich zur Durchführung der Reaktion am besten, je 0.2 g Säure in einem Reagensglas der Reaktion zu unterwerfen, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrnehmbar war. Das Reaktionsprodukt war dann dunkel gefärbt und erstarrte beim Abkühlen. Es wurde in heißem Wasser gelöst, die abfiltrierte gelbe Lösung mit Kali versetzt, wobei sich das schwer lösliche explosive pikrinsäure Kalium abschied, das abfiltriert wurde. In heißem Wasser wiederum gelöst erhielt man daraus durch Ansäuern die freie Pikrinsäure. Schmp. 122°.

0.1788 g Sbst.: 0.2075 g CO<sub>2</sub>, 0.0305 g H<sub>2</sub>O. — 0.2133 g Sbst.: 34.9 ccm N (22°, 763 mm).

$C_6H_3N_3O_7$ . Ber. C 31.44, H 1.31, N 18.34.

Gef. » 31.65, » 1.89, » 18.52.

#### Salze der 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure.

Zur weiteren Charakterisierung wurden einige Salze dargestellt. Diese sind alle in Wasser leicht löslich, explodieren beim Erhitzen und zeigen einen charakteristischen Krystallwassergehalt.

Natriumsalz: 0.5 g Säure werden bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus mit reiner Natronlauge tropfenweise versetzt und eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in Alkohol gelöst, mit Äther wieder ausgefällt, abfiltriert und an der Luft getrocknet. Gelbe explosive Nadeln enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 150° nur teilweise verlieren.

0.1878 g Sbst. verloren, auf 150° erhitzt, 0.0170 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0739 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C_7HNa_2N_3O_9 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  10.19, Na 13.03.

Gef. » 9.05, » 12.74.

Kaliumsalz: Entspricht in Darstellungsweise und Verhalten dem Natriumsalz.

0.1661 g Sbst. verloren, auf  $150^\circ$  erhitzt, 0.0149 g  $H_2O$  und gaben 0.0762 g  $K_2SO_4$ .

$C_7HK_2N_3O_9 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.35, K 20.26.

Gef. » 8.97, » 20.56.

Bariumsalz erhält man durch Einwirkung von Bariumcarbonat auf eine Lösung der Säure. Krystallisiert aus Wasser mit 2 Molekülen Krystallwasser, das bei  $160^\circ$  nur teilweise entweicht. Gelbe explosive Nadeln.

0.1938 g Sbst. verloren, auf  $160^\circ$  erhitzt, 0.0117 g  $H_2O$  und gaben 0.1021 g  $BaSO_4$ .

$C_7HBaN_3O_9 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  8.09, Ba 30.70.

Gef. » 6.03, » 30.85.

Silbersalz: Man erwärmt Trinitro-oxy-benzoesäure in wäßriger Lösung mit überschüssigem Silbercarbonat, filtriert und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad ein, bis sich beim Abkühlen das Silbersalz ausscheidet. Orangegelbe warzige Krystalle, die beim Erhitzen heftig explodieren. Das Krystallwasser wird bei  $150^\circ$  nur teilweise abgegeben.

0.1892 g Sbst. verloren, bis auf  $150^\circ$  erhitzt, 0.0118 g  $H_2O$  und gaben 0.1035 g  $AgCl$ .

$C_7HAg_2N_3O_9 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.90, Ag 41.07.

Gef. » 6.23, » 41.20.

Kupfersalz wird wie das Silbersalz dargestellt, bildet schöne grüne Nadeln, die beim Erhitzen heftig explodieren. Das Krystallwasser wird bei  $140^\circ$  nur teilweise abgegeben.

0.1921 g Sbst. verloren, auf  $140^\circ$  erhitzt, 0.0378 g  $H_2O$  und gaben 0.0330 g  $Cu_2S$ .

$C_7HCuN_3O_9 + 5H_2O$ . Ber.  $H_2O$  21.22, Cu 14.86.

Gef. » 19.67, » 14.82.

#### Darstellung von 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure aus *m*-Amino-benzoesäure.

2.5 g *m*-Aminobenzoesäure wurden in ganz kleinen Portionen in 15 g Salpetersäure ( $s = 1.52$ ) vorsichtig eingetragen. Die Masse gerät hierbei in lebhaftes Kochen. Wenn die Reaktion nachläßt, wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei von neuem eine äußerst lebhaftere Reaktion unter stürmischer Entwicklung nitroser Gase eintritt. Dann wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand aus Salpetersäure umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle wurden im Vakuumexsiccator über festem Kali von der anhaftenden Salpetersäure befreit und die so getrockneten Krystalle mehrmals mit heißem Benzol extrahiert. Schmp.  $180^\circ$ .

Krystallwasserbestimmung: 0.2635 g Subst. (lufttr.) verloren im Warm-Vakuumtrockenapparat über Phosphorsäureanhydrid 0.0179 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.19. Gef. H<sub>2</sub>O 6.79.

Beim Erhitzen ging diese Säure in Pikrinsäure über.

0.1620 g Subst.: 25.6 ccm N (18°, 768 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 18.34. Gef. N 18.36.

Zur weiteren Identifizierung dieser aus *m*-Aminobenzoesäure gewonnenen Trinitro-oxy-benzoesäure mit der aus Benzoesäure erhaltenen wurden noch die Barium-, Silber- und Kupfer-Salze dargestellt, speziell auch auf den Krystallwassergehalt untersucht und in vollständiger Übereinstimmung mit den auf anderem Wege gewonnenen Salzen gefunden.

#### Darstellung von 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure aus Anthraflavinsäure.

Ein Gemenge von 2 g Anthraflavinsäure und 45 g Salpetersäure (*s* = 1.4) wurde in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler zum Sieden erhitzt. Die Masse schäumte alsbald auf, die Lösung wird dann klar und nach einigen Minuten scheiden sich Krystalle aus. Jetzt wurde die Reaktion unterbrochen. Durch Zusatz von Wasser ließ sich die abgeschiedene Krystallmenge noch erhöhen. Es hatte sich Tetranitro-anthraflavinsäure gebildet.

0.1089 g Subst.: 0.1612 g CO<sub>2</sub>, 0.0108 g H<sub>2</sub>O. — 0.1393 g Subst.: 16.2 ccm N (18°, 769 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 40.00, H 0.95, N 13.33.

Gef. » 40.28, » 1.10, » 13.53.

Die Mutterlauge von den Krystallen wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich der Rückstand als 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure erwies. Um direkt von der Tetranitro-anthraflavinsäure zur Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure zu gelangen, wurden 0.6 g Tetranitro-anthraflavinsäure mit 40 g Salpetersäure (*s* = 1.4) gekocht. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden hatte sich alles gelöst; auf Zusatz von Wasser schied sich noch eine kleine Menge unveränderter Tetranitro-anthraflavinsäure aus. Von dieser wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand erwies sich ebenfalls als 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure.

0.1548 g Subst. (lufttr.) verloren im Warmvakuumtrockenapparat über Phosphorsäureanhydrid 0.0098 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.19. Gef. H<sub>2</sub>O 6.33.

0.1450 g Subst. (wasserfrei): 0.1655 g CO<sub>2</sub>, 0.0202 g H<sub>2</sub>O. — 0.1435 g Subst.: 18.7 ccm N (21°, 775 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 30.77, H 1.10, N 15.38.

Gef. » 31.13, » 1.54, » 15.06.

0.4 g der so erhaltenen Trinitro-oxy-benzoessäure wurde durch Erhitzen auf 195° in Pikrinsäure übergeführt.

0.1124 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 18.34. Gef. N 18.47.

Darstellung von 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoessäure aus  
*m*-Benzdioxy-anthrachinon.

Das für diese Versuche nötige *m*-Benzdioxy-anthrachinon wurde, nach dem von Schunk und Römer angegebenen und von Offermann verbesserten Verfahren dargestellt.

Zur Überführung dieses *m*-Benzdioxy-anthrachinons in Tetranitro-*m*-benzdioxy-anthrachinon wurde folgendermaßen verfahren: Ein Gemenge von 2 g *m*-Benzdioxy-anthrachinon und 50 g Salpetersäure ( $s = 1.4$ ) wurde in einem Kölbchen mit Rückflußkühler gekocht. Nach wenigen Minuten wurde die Lösung klar. Dann wurde das Erhitzen noch 5 Minuten fortgesetzt. Zur Gewinnung des gebildeten Tetranitro-*m*-benzdioxy-anthrachinons wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0.1235 g Sbst.: 0.1857 g  $CO_2$ , 0.0159 g  $H_2O$ . — 0.1577 g Sbst.: 17.7 ccm N (18.5°, 760 mm).

$C_{14}H_4N_4O_{12}$ . Ber. C 40.00, H 0.95, N 13.33.

Gef. » 40.27, » 1.43, » 13.07.

Das Tetranitro-*m*-benzdioxy-anthrachinon wurde nun in die 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoessäure übergeführt, indem man 1 g des Materials in einem Schälchen mit 25 g rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmte. Als bald trat klare Lösung ein. Dann wurde die Masse zur Trockne eingedampft, nochmals mit 10 g rauchender Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand schließlich aus heißer Salpetersäure unkrystallisiert.

0.1529 g (lufttr.) Sbst. verloren im Warmvakuumtrockenapparat über Phosphorsäureanhydrid 0.0096 g  $H_2O$ .

$C_7H_3N_3O_9 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.19. Gef.  $H_2O$  6.29.

0.1432 g (wasserfr.) Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 758 mm).

$C_7H_3N_3O_9$ . Ber. N 15.38. Gef. N 15.46.

Zum Nachweis der Identität der hier vorliegenden Trinitro-oxy-benzoessäure mit der 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoessäure wurden 0.4 g in Pikrinsäure übergeführt.

0.1560 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 763 mm).

$C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 18.34. Gef. N 18.19.

Darstellung von 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure  
aus Anthrarufin.

2 g Anthrarufin wurden in einem Kölbchen mit 75 g rauchender Salpetersäure übergossen. Es trat alsbald stürmische Reaktion ein, nach deren Beendigung noch 5 Minuten lang gekocht wurde. Zur Abscheidung des gebildeten Tetranitro-anthrarufins<sup>1)</sup> wurde mit Wasser verdünnt und abfiltriert:

0.1838 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 775 mm).

$C_{14}H_4N_4O_{12}$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.40.

Die Überführung des Tetranitro-anthrarufins in Trinitrooxybenzoesäure geht schwieriger vor sich als bei den Isomeren; man muß ziemlich lange mit Salpetersäure kochen, bis die Aufspaltung stattgefunden hat. Je 1 g Tetranitro-anthrarufin wurden mit 100 g rauchender Salpetersäure im Kolben mit eingeschlifftem Kühler 2 Stunden lang gekocht. Da auch nach dieser Zeit noch nicht alles gelöst war, wurden 25 g rauchende Salpetersäure hinzugefügt und 30 Minuten weiter erhitzt. Alsdann war Lösung eingetreten. Auf Zusatz von Wasser schied sich noch etwas unverändertes Tetranitro-anthrarufin aus, von dem abfiltriert und eingedampft wurde. Der aus Trinitro-oxy-benzoesäure bestehende Rückstand wurde in Wasser gelöst, wieder eingedampft, mehrere Mal mit heißem Benzol extrahiert und an der Luft getrocknet. Schmp. 150°.

0.1821 g (Lufttr.) Sbst. verloren im Warmvakuumtrockenapparat über Phosphorsäureanhydrid 0.0114 g  $H_2O$ .

$C_7H_3N_3O_9 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.19. Gef.  $H_2O$  6.26.

0.1361 g (wasserfr.) Sbst.: 19 ccm N (23°, 772 mm).

$C_7H_3N_3O_9$ . Ber. N 15.38. Gef. N 15.84.

Durch Erhitzen dieser Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure bildete sich, wie erwartet, Pikrinsäure.

0.1151 g Sbst.: 19.2 ccm (23°, 763 mm).

$C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 18.34. Gef. N 18.72.

Darstellung von 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure  
aus *m*-Oxy-benzoesäure.

Es wurden 5 g *m*-Oxy-benzoesäure allmählich in 30 g rauchende Salpetersäure ( $s = 1.52$ ) eingetragen. Die *m*-Oxy-benzoesäure löst sich hierbei unter Erwärmen auf. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade erhitzt. Es tritt lebhaftere Reaktion — unter Entbindung nitroser Gase ein — jedoch nicht so heftig wie bei der Nitrierung

<sup>1)</sup> Liebermann, B. 12, 188 [1879].

von *m*-Amino-benzoesäure. Nachdem die Salpetersäure auf dem Wasserbade vertrieben war, wurde der fast weiße Rückstand nochmals mit Salpetersäure abgeraucht, in Wasser gelöst und zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Masse wurde dreimal mit heißem Benzol extrahiert. Eine weitere Reinigung des Produktes war nicht nötig. Der Körper erwies sich als 2.4.6-Trinitro-*m*-oxy-benzoesäure. Schmp. 180°. Ausbeute quantitativ.

0.1839 g (lufttr.) Sbst. verloren im Warmvakuumtrockenapparat über Phosphorsäureanhydrid 0.0127 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.19. Gef. H<sub>2</sub>O 6.90.

0.1792 g (wasserfr.) Sbst.: 0.2010 g CO<sub>2</sub>, 0.0265 g H<sub>2</sub>O. — 0.1513 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 780 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 30.77, H 1.10, N 15.38.

Gef. » 30.59, » 1.64, » 15.61.

Zum Nachweis der Identität der vorliegenden Säure mit der 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure diente wiederum der Übergang in Pikrinsäure. Schmp. 122°.

0.1900 g Sbst.: 30.1 ccm N (16°, 766 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 18.34. Gef. N 18.52.

Organisches Laborat. der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

### 75. F. W. Semmler und Felix Risse:

#### Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

#### (Abbau des Diketons C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> aus dem Selinen.)

(Eingegangen am 11. Februar 1913.)

In mehreren Abhandlungen<sup>1)</sup> konnten wir nachweisen, daß das Selinen zu denjenigen Sesquiterpenen gehört, die sich vom hydrierten Naphthalin ableiten, deren Volumgewicht ungefähr bei 0.915—0.925 liegt. Es konnte ferner festgestellt werden, daß das natürlich vorkommende Selinen hauptsächlich zu den Pseudo-(β)-Sesquiterpenen gehört, die eine Methylenbindung an den Ring gebunden enthalten, ferner, daß sich wahrscheinlich in der *para*-Stellung zu dieser Methylen-Gruppe eine Isopropenyl-Gruppe befindet. Hiernach sind 14 Kohlenstoffatome des Moleküls C<sub>13</sub>H<sub>24</sub> fest-

<sup>1)</sup> B. 45, 3301, 3725 [1912].