

557. Paul Hepp: Ueber Oxydation des Di- und Trinitrobenzols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 20. December.)

Die Thatsache, dass Pikramid, Trinitrobenzol und Trinitrotoluol sich auf ganz analoge Weise mit aromatischen Aminen zu Molekularverbindungen vereinigen, liess mich schon vor zwei Jahren ¹⁾ die Vermuthung aussprechen, in ihnen sei gleiche Lagerung der Nitrogruppen.

Inzwischen hat auch Friedländer ²⁾ beim Vergleich ihrer Krystallform die Beziehung von Trinitrobenzol und Trinitrotoluol zur Pikrinsäure erkannt. Er hat ausserdem mit Hülfe rein krystallographischer Betrachtungen für das Trinitrobenzol die symmetrische Stellung hergeleitet.

Als ich nach längerer Unterbrechung das Arbeiten im chemischen Laboratorium wieder aufnehmen konnte, versuchte ich diese Voraussetzungen thatsächlich zu beweisen, und es gelang mir auch wenigstens beim Trinitrobenzol die Constitution durch dessen directe Ueberführung in Pikrinsäure festzustellen. Durch Erwärmen mit Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung (es muss Soda angewandt werden, da Natronlauge Trinitrobenzol angreift) wird dieses glatt und bei gut geleiteter Operation ohne merkliche Bildung von Nebenprodukten zu Pikrinsäure oxydirt.

Die erhaltene Säure wurde mittelst Chlorkalium in die charakteristischen langen, gelben, schwerlöslichen Nadeln des Kaliumsalzes übergeführt (K berechnet 14.61 pCt., gefunden 14.27 pCt.), aus diesem mittelst Alkohol und Schwefelsäure die Säure wieder freigemacht und in Form von langen, fast farblosen, abgeplatteten Nadeln krystallisirt erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 121—122°, während er für Pikrinsäure zu 122.5° angegeben wird.

Da in der Pikrinsäure die Nitrogruppen zweifelsohne symmetrisch gruppirt sind, so muss dem Trinitrobenzol die 1.3.5 Stellung zukommen. Dass das Trinitrotoluol eine analoge Constitution besitze, ist bis jetzt nicht bewiesen, wohl aber höchst wahrscheinlich. Ausser den oben angeführten, sprechen noch folgende Gründe für diese Annahme.

Einmal ist zu erwarten, wie auch Beilstein hervorgehoben hat ³⁾, dass eine im gewöhnlichen Dinitrotoluol eintretende Nitrogruppe den schon vorhandenen gegenüber die Metastellung einnehmen werde.

¹⁾ Bull. soc. chim. 1878, II, 6.

²⁾ Zeitschr. f. Krystall. u. Miner. 1879, 171.

³⁾ Diese Berichte XIII, 242.

Dann aber sollte Trinitrotoluol, wenn nicht symmetrisch, statt mit Anilin sich molekular zu verbinden, mit Ammoniak und Anilin nach Art der Orthodinitroverbindungen reagieren, welche Reaktion ich in der That bei den Isomeren vom Schmelzpunkt 104° und 112° ¹⁾ beobachtet habe.

Bei dem Trinitrobenzol wird in kurzer Zeit fast die ganze Menge der angewandten Substanz umgewandelt. Nicht so verhält sich Dinitrobenzol. Ganz reines Metadinitrobenzol vom Schmelzpunkt $90-91^{\circ}$, mit Ferricyankalium und Natronlauge erwärmt, wird zwar auch, aber nur sehr langsam oxydirt, und immer bleibt der bei Weitem grösste Theil unangegriffen zurück. Hierbei erhielt ich zwei Säuren, deren Baryumsalze mittelst Alkohol getrennt wurden. Das in diesem Lösungsmittel unlösliche Salz krystallisirte aus Wasser in goldgelben, schön ausgebildeten, prismatischen Nadeln und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{O}]_2 \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Krystallwasser	5.1	4.4 pCt.
Ba	27.88	27.24 -

Der Wassergehalt sowie der Habitus der Krystalle stimmen vollständig für β -Dinitrophenol. Keinen Zweifel über dessen Identität lässt die aus dem Salz abgeschiedene Säure. Sie krystallisirte aus Wasser in langen, feinen, hellgelben Nadeln und besass den Schmelzpunkt 63° , den auch Hübner und Schneider ²⁾ in ihrer ausführlichen Arbeit für β -Dinitrophenol angeben.

Das zweite in Alkohol lösliche Salz war der geringen Quantität wegen nicht vollständig von dem β -Salz zu trennen, und wurde deshalb mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mehrmals aus Wasser krystallisirt. So wurden zuletzt sehr dünne, fast farblose Blättchen erhalten, die bei 113° , dem Schmelzpunkt des α -Dinitrophenols, ($113-114^{\circ}$) schmolzen, und ohne Zweifel als α -Dinitrophenol anzusehen sind.

Aus Dinitrobenzol entstehen also bei der Oxydation dieselben Dinitrophenole, welche man auch beim Nitriren des Phenols erhält. Interessant wäre zu erfahren, ob in ähnlicher Weise das Mononitrobenzol die beiden Nitrophenole ortho und para liefern würde. Versuche, die ich zu diesem Zwecke anstellte, ergaben kein Resultat, da Nitrobenzol von dem so schwach wirkenden Oxydationsmittel nicht merklich mehr angegriffen wird. Dagegen tritt bei diesen Experimenten deutlich der Einfluss der Nitrogruppe auf die Reaktionsfähig-

¹⁾ Das γ -Trinitrotoluol von Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 26, zerfällt bei der Krystallisation in diese zwei, wie ich in einer späteren Mittheilung zeigen werde.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 89.

keit der Wasserstoffatome im Benzol hervor. Wie im halogensubstituirten Benzol die Festigkeit, mit welcher das Halogen gebunden ist, bei steigender Nitration abnimmt (ein bekanntes Beispiel ist die Reihe vom Chlorbenzol zum Pikrylchlorid), so tritt beim Benzol selbst mit zunehmender Zahl der Nitrogruppen Lockerung der Wasserstoffatome ein.

558. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber polymere Acrylsäuremethylester.

(Eingegangen am 21. December.)

Zum Zweck physikalischer Untersuchungen habe ich zu verschiedenen Malen nach den Angaben von Tollens ¹⁾ Acrylsäuremethylester dargestellt, der in mehreren gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurde; der Ester war anfangs eine leicht bewegliche bei 85° siedende Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch. Nach Verlauf von 6 Monaten zeigte er sich unverändert, war aber kurze Zeit später in eine gallertartige von blasenförmigen Zählräumen durchsetzte Masse übergegangen, ohne im mindesten seine Durchsichtigkeit einzubüßen. Aehnliche Umwandlungen sind unter den ungesättigten Verbindungen, besonders den Acrylsäurederivaten nicht selten; Tollens selbst hat sie beim Allylester dieser Säure nachgewiesen, konnte sie jedoch beim Methylester nicht herbeiführen. Die vollkommene Durchsichtigkeit des modificirten Esters und seine merkwürdigen physikalischen Eigenschaften veranlassten mich, diesen Process genauer zu untersuchen.

Das Produkt zeigt kaum noch den scharfen Geruch des Esters und ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, unorganischen Säuren und Alkalien; in kochendem Eisessig oder Benzol quillt es etwas auf, ohne sich jedoch zu lösen. Es ist nicht unzersetzt schmelzbar und bei gewöhnlichem Luftdruck nicht destillirbar. Eine Verbrennung gab folgendes Resultat:

	Berechnet für Acrylsäuremethylester	Gefunden
C	55.81	55.58 pCt.
H	6.97	7.17 -

Es hat demnach eine Aenderung der Zusammensetzung nicht stattgefunden. Um sein Verhalten bei der Destillation zu untersuchen wurden 17 g des Körpers bei einem Druck von 115 mm der Destillation unterworfen. Beim Erhitzen schmolz derselbe unter Gasentwicklung

¹⁾ Tollens, Ann. Pharm. 167, 247.