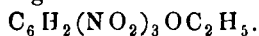


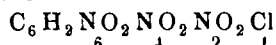
## 311. C. Willgerodt: Ueber Pikrinsäureäther.

(Eingegangen am 24. Juni.)

## I. Darstellung des Pikrinsäureäthyläthers.

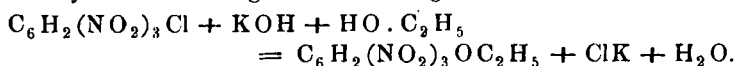


Der Pikrinsäureäthyläther wurde 1866 von H. Müller und J. Stenhouse<sup>1)</sup> dargestellt, indem sie pikrinsaures Silber mit dem 5fachen Gewichte Jodäthyl digerirten. Austen gewann diesen Aether im Jahre 1875 durch Umsetzung von Pikrylchlorid und Natriumäthylat. Das Pikrylchlorid, mit Hülfe dessen ich die Trinitrophenyläther nach der von mir beschriebenen Methode gewinne, wurde aus der Pikrinsäure nach der Clemm-Austen'schen<sup>2)</sup> Methode erhalten, es entspricht somit der Formel



und hat einen Schmelzpunkt von 82—83°.

Was für einen Pikrinsäureäther man auch darstellen will, immer lässt man auf 1 g Pikrylchlorid 0.226 g Kaliumhydroxyd oder eine äquivalente Menge Natriumhydroxyd etc. einwirken. — Chlorid und Alkali werden bei der Darstellung des Aethyläthers in äthylalkoholische Lösung gebracht und die kalte, alkoholische Kaliumhydroxydlösung in die kalt gehaltene Chloridlösung eintropfen gelassen oder man wirft das fein zerstückelte Aetzkali sofort in die recht verdünnte Lösung des Pikrylchlorides und sucht dasselbe durch Umschütteln nach und nach zur Umsetzung zu bringen. Beim Zusammentreffen gedachter Lösungen nehmen dieselben eine rothgelbe Färbung an und setzen sich in der Weise um, dass sich als Hauptprodukt der Pikrinsäureäthyläther nach folgender Gleichung bildet:



Immer aber entsteht nebenbei pikrinsaures Kalium und Salzsäure in nicht unbeträchtlicher Menge. Aus diesem Grunde ist das flüssige Reaktionsgemisch schliesslich immer stark gelb gefärbt. Lässt man den Alkohol in offenen Gefässen verdunsten oder hat man von vorn herein schon wenig genug genommen, so scheidet sich vorzüglich das schwer lösliche, pikrinsäure Kalium aus, das mit etwas Aether vermischt ist. Die abgegossene, alkoholische Lösung enthält noch den grössten Theil des Aethers, wenn nicht zu sehr eingeengt wurde, derselbe lässt sich mit Wasser ausfällen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen mit kaltem Wasser bis das Abwasser keine Gelbfärbung mehr zeigt, erhält man den Aether

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 141, 79.

<sup>2)</sup> American Journal of science and arts, vol. XIII, April 1877, 1.

schliesslich in sehr schönen, langen, durchsichtigen, fast ungefärbten Nadeln, die gegen  $78^{\circ}$  schmelzen.

Es sind von mir weiter noch verschiedene Versuche ausgeführt, um das Auftreten der Pikrinsäure bei dieser Aetherbildung zu verhindern, bislang waren meine Bemühungen erfolglos. Lässt man berechnete Mengen von Bariumhydroxyd oder auch von Natriumcarbonat auf alkoholische Pikrylchloridlösung einwirken, so bildet sich der Pikryläthyläther; nebenbei aber auch das entsprechende Pikrat. Nachdem sich endlich auch noch durch Versuche gezeigt hat, dass berechnete Mengen alkoholischer Ammoniak- und Anilinlösungen gar nicht zu dieser Aetherbildung zu gebrauchen sind (Pikrylchlorid und alkoholische Ammoniaklösung geben sofort gelbes Trinitroanilin und Dinitrochlorbenzol, mit einer berechneten Menge Anilin vereinigt, liefert sofort Dinitrophenylanilin) so will ich schliesslich noch das in so hohem Grade reactionsfähige Chlorid in Alkohol lösen und mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd, Zinkoxydhydrat etc. behandeln.

## II. Pikrinsäurephenyläther (Trinitrophenylphenyläther). $C_6H_2(NO_2)_3OC_6H_5$ .

Dieser bis jetzt unbekannt gebliebene Aether wurde schon im Jahre 1870 von C. Clemm<sup>1)</sup> darzustellen gesucht. Clemm liess eine alkoholische Phenolnatriumlösung auf Pikrylchlorid am Rückflusskühler einwirken, und erhielt dabei pikrinsaures Natrium, Salzsäure und Phenol, gelangte also nicht zu seinem Ziele.

Der Trinitrophenylphenyläther bildet sich indessen mit sehr grosser Leichtigkeit, wenn man eine kalt gehaltene (gewöhnliche Temperatur) Pikrylchloridlösung mit einer wässrig alkoholischen Phenolkaliumlösung langsam zusammenschüttelt. Bei der Darstellung verfuhr ich folgendermaassen. Zuerst wurden 2 g Pikrylchlorid in Aethylalkohol aufgelöst, darauf 0.5 g Kaliumhydroxyd in 1 g Phenol und wenig Wasser durch Erwärmen gelöst, erkalten gelassen und mit Alkohol versetzt und schliesslich wurde die wässrig alkoholische Phenolkaliumlösung in die Cloridlösung unter Umschütteln eingetröpfelt. Beim Zusammentreffen der Flüssigkeiten entsteht immer eine hellrothe Farbe, die durch die Bewegung sofort wieder verschwindet. Nach dem Zusammenguss fällt der in Alkohol schwer lösliche Pikrylphenyläther bald als gelbweisser Körper zu Boden; versetzt man die überstehende alkoholische Lösung mit Wasser bis zur starken Trübung, so scheiden sich daraus fast weisse Nadeln dieses Aethers ab. Die Ausbeute an Aether nach der gegebenen Methode ist sehr zufriedenstellend, da nur sehr geringe Mengen von Kaliumpikrat gebildet werden. Eigenschaften und Umsetzungen dieses Aethers werde ich später geben.

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. 1870, 1, 161.

### III. Bildung des Aethyläthers durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf ein Gemisch von Jodäthyl und Aethylalkohol.

Es ist bekannt, dass sich die Ethylhaloide und Ethylate zu Aethern umsetzen, ebenso ist es schon bekannt, dass sich kleine Aethermengen bilden, wenn man genannte Halogenverbindungen mit Alkoholen in Röhren einschliesst und auf hohe Temperaturen erhitzt; so viel ich weiss ist es aber noch unbekannt, dass Aether entstehen, wenn Halogenethyle in alkoholischer Lösung mit Aetzkali behandelt werden.

Bringt man zerkleinertes, festes Aetzkali im molekularen Verhältniss mit Jodäthyl in äthylalkoholischer Lösung zusammen, so bildet sich der Aethyläther bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit und ist an seinem Geruche zu erkennen.

Sollten sich andere Halogenverbindungen der Fett- und aromatischen Reihe bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur ähnlich verhalten, so würde diese Umsetzung an Interesse gewinnen.

Freiburg i. B., den 22. Juni 1879.

### 312. W. Demel: Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums.

[Auszug aus einer d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien vorgelegten Abhandlung.]  
(Eingegangen am 24. Juni.)

Berzelius<sup>1)</sup> hat durch Auflösen des „arseniksauren Zinkoxydes in flüssiger Arsensäure“, und auch durch Digeriren von Zink mit derselben Säure, ein saures, arsensaures Zinkoxyd in Form von cubischen Krystallen erhalten; hingegen führt Fischer<sup>2)</sup> in seiner Abhandlung: „Ueber Metallreductionen durch andere Metalle auf nassem Wege“ an, dass er bei Einwirkung von Zink auf Arsensäure ein saures arsensaures Zinkoxyd als durchsichtige Gallerte dargestellt habe.

Ich unternahm es, die Einwirkung von Arsensäure auf Zinkoxyd zu studiren, und dehnte meine Untersuchung auch auf die entsprechenden Cadmiumsalze aus, über welche bisher keinerlei Mittheilungen vorliegen.

Trägt man in eine wässrige Auflösung von Arsensäure (von beliebiger Concentration) Zinkoxyd ein, so löst sich dieses theilweise auf. Man bedarf auf 100 g trockene Arsensäure etwa 6 g Zinkoxyd, welches Verhältniss auch bei Anwendung von Siedehitze nicht verändert wird. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zu

<sup>1)</sup> Lehrbuch der Chemie, 1836, IV, 487.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. IX, 261.