

Dies ist die einzige Differenz zwischen Widman's und meinen Angaben. Trotz ihrer Geringfügigkeit werde ich zur Aufklärung der Sache meine, vor etwa 10 Jahren angestellten Versuche wiederholen, umso mehr, als der in erster Linie angegriffene O. Jacobsen leider nicht mehr unter den Lebenden ist.

Wenn sich, wie ich nicht zweifle, Widman's Beobachtungen bestätigen, so würde dadurch die ganze Chemie der Cymol- und Cuminreihe in höchst erfreulicher Weise vereinfacht sein. Auch die Schlüsse, zu denen ich durch meine Arbeiten über Hydroxylirung gelangte, werden dadurch in einer, für meine Hypothese sehr günstigen Weise berührt. Wenn Cymol nicht normales, sondern *i*-Propyl enthält, so fällt nämlich die einzige scheinbare Ausnahme von der Regel, dass nur »tertiäre Wasserstoffatome« direct in Hydroxyl übergeführt werden, fort, und die Oxydation des Cymols und seiner Sulfosäure zu Oxypropylbenzoësäure, $C_6H_4 \cdot COOH \cdot C \cdot OH \cdot (CH_3)_2$ resp. Oxypropylsulfo-benzoësäure, $C_6H_3 \cdot SO_3H \cdot COOH \cdot C \cdot OH \cdot (CH_3)_2$ vollzieht sich ohne Umlagerung.

Techn. Hochschule Braunschweig, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

168. J. V. Janovsky: Ueber eine Reaction der Dinitrokörper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April).

In einer Arbeit über Nitrokörper¹⁾, die in der Wiener Monatschrift erschienen ist, habe ich angeführt, dass die Nitrokörper des Azo-benzols mit Aceton und Kalilauge charakteristische Färbungen liefern. Weitere Versuche über diese Farbenreaction wurden damals nicht ausgeführt, weil ich keine Zeit hatte den Gegenstand zu untersuchen. Neuere Versuche haben gezeigt, dass die Reaction auch mit den Dinitro-substitutionsproducten des Benzols, Toluols etc. durchführbar ist und zum qualitativen Nachweis der Dinitrokörper neben Mononitrokörpern sich eignet.

Behufs Ausführung der Reaction löst man einige Milligramme des zu untersuchenden Dinitrokörpers in reinem Aceton, fügt nach und nach tropfenweise 10prozentige, wässrige Kalilauge hinzu, schüttelt durch und lässt stehen. Es treten charakteristische Färbungen auf, die an Intensität zunehmen je mehr von Kalilauge hinzugefügt wird.

¹⁾ Wiener Monatsh. 1886 u. diese Berichte XIX, 2158.

Mononitrokörper geben dieselben nur dann, wenn sie Spuren von Dinitrokörpern enthalten.

Nachstehende Reactionen, die mit Dinitrobenzol (aus Theerbenzol), Dinitrotoluol und α -Dinitronaphthalin ausgeführt wurden, beziehen sich auf reine, möglichst thiophenfreie Producte des Handels.

Metadinitrobenzol (von C. A. Kalbaum, sowie von mir aus thiophenfreiem Benzol der Firma Kalbaum bereitet), giebt mit Aceton gelöst und mit Kalilauge versetzt eine rothviolette Färbung; nach und nach wird die Flüssigkeit dunkel wie eine Permanganatlösung und ändert sich während mehreren Stunden nicht merklich. Mit Essigsäure wird dieselbe dunkelroth — mit Salzsäure gelb¹⁾). Kalilauge restaurirt die Farbe nicht vollkommen, sondern giebt eine dunkelrothe Lösung.

Es wurde ein zweiter Versuch mit Methylalkohol, sowie Aethylalkohol und Kalilauge gemacht — diese Reagentien erzeugten eine äusserst schwache Rosafärbung (was auf Spuren von Dinitrothiophen deutet).

Thiophenhaltiges Dinitrobenzol färbt sich bekanntlich mit Methylalkohol (oder Aethylalkohol) und Kalilauge schön roth und ist diese Reaction äusserst empfindlich, so dass nicht anzunehmen ist, dass obige Reaction nicht dem Dinitrobenzol, sondern einem es begleitenden Körper zugehöre.

Dinitrotoluol (1, 2—4-Meta) giebt mit Aceton und Kalilauge eine schöne königsblaue Färbung, die durch Essigsäure violettröth wird. Auch nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung violett.

α -Dinitronaphthalin (aus α -Mononitronapht.) giebt über gleichen Umständen eine schöne blaustichige Rothfärbung.

Essigsäure färbt eosinroth — Kalilauge restaurirt die Farbe vollkommen.

Wenn diese angeführten Reactionen sich auch bei Dinitrokörpern anderer Stellung bewähren, so wäre durch sie ein qualitativer Nachweis der Dinitrokörper möglich. Mononitrobenzol Ortho- und Para-nitrotoluol, α -Nitronaphthalin geben, wenn sie rein sind, die Reaction nicht.

Ob ein ähnlicher Vorgang wie bei der Dinitrothiophenreaction stattfindet oder ob Condensation und Reductionen entstehen, ist bis jetzt nicht constatirt worden und kann ich die oben angeführten Reactionen vorläufig nur als empirische hinstellen, doch sind Versuche über die Art der Reaction im Gange.

Reichenberg, 24. März 1891.

Laboratorium der kaiserl. königl. Staatsgewerbeschule.

¹⁾ Aehnlich wie der aus Dinitrothiophen mit Alkohol und Kalilauge entstehende Körper, diese Berichte XVII, p. 2780.
