

Beide Substanzen besaßen den richtigen Schmelzpunkt, 114—116° und 133—134°, erniedrigten, mit Vergleichspräparaten zusammen gemischt, deren Schmelzpunkt nicht und stimmten auch in allen übrigen Eigenschaften mit diesen überein.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

511. A. Wohl: Ueberführung von Nitrobenzol in *o*-Nitrophenol durch Kalihydrat.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung v. 23. October; eingegangen am 16. November).

Das Nitrobenzol gilt als ausserordentlich beständig gegen alle nicht reducirend wirkenden Agentien; es wird, soweit bisher bekannt, weder von concentrirten Säuren, noch von concentrirten Alkalien bei mittleren Temperaturen angegriffen, kann über Kalk oder Stücken festen Alkalihydrates destillirt werden und erst bei hohem Erhitzen damit tritt Zerstörung ein.

Unter diesen Umständen war ich überrascht, zu finden, dass Nitrobenzol mit festem Kalihydrat langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und momentan bei gelindem Erwärmen reagirt, wenn nur das Alkali fein vertheilt ist. Dabei entsteht als Hauptproduct *o*-Nitrophenolkalium und zwar je nach den Arbeitsbedingungen in einer Ausbeute von 33—50 pCt. der Theorie auf das in Reaction getretene Nitrobenzol. Daneben lassen sich geringe Mengen *p*-Nitrophenol nachweisen; was aus dem Rest des Nitrobenzols geworden ist, hat sich bisher mit Sicherheit nicht feststellen lassen.

Da die Untersuchung nach dieser Richtung hin noch nicht abgeschlossen ist, so würde ich mit der Veröffentlichung durch den Druck gewartet haben, wenn nicht inzwischen Heft 15 dieser Berichte (S. 2911) eine Mittheilung von Hr. Julius Schmidt gebracht hätte, die in Beziehung zu diesen Versuchen steht. Wie Hr. Schmidt gefunden hat, entsteht bei der Reduction von Nitrobenzol mit Natrium Dinatriumphenylhydroxylamin, gemengt mit Natriumoxyd, und dieses Gemenge oxydirt sich durch trockne Luft zu *o*-Nitrophenolnatrium. »In welcher Weise diese merkwürdige Oxydation vor sich geht«, bemerkt der Verfasser, »dürfte experimentell schwer festzustellen sein.« Der Nachweis, dass sich *o*-Nitrophenol in etwa gleicher Ausbeute wie aus Dinatriumphenylhydroxylamin mit Luft auch direct aus Nitrobenzol und Kalihydrat bildet, macht es überaus wahrscheinlich, dass bei der oben erwähnten Oxydation zunächst ein Gemenge

oder eine Verbindung von Nitrobenzol mit Aetznatron als Zwischenproduct auftritt.

Für die Umsetzung des Nitrobenzols durch Alkali ist es wesentlich, das Letztere möglichst trocken anzuwenden. Mischt man in einer Reibschale 100 g fein gepulvertes und rasch gesiebtes Kalihydrat mit 20 ccm Nitrobenzol, so wird dieses aufgesaugt und ein gelbes, fast trocken erscheinendes Pulver erhalten. Wasser oder Ligroin scheidet daraus das Nitrobenzol unverändert wieder ab. Lässt man das Gemenge in einem geschlossenen Glase stehen, so beginnt es nach einigen Stunden sich tief roth zu färben und diese Färbung nimmt im Verlauf einiger Tage zu, um so schneller, je höher die Lufttemperatur und je trockner und feiner vertheilt das Kalihydrat ist. Augenblicklich beginnt die gleiche Umwandlung beim Erwärmen auf 60–70° und ist dann nach etwa zweistündiger Digestion beendet. Die Masse wird in Wasser gelöst und zunächst das unverbrauchte Nitrobenzol, dann nach dem Ansäuern das gebildete *o*-Nitrophenol mit Wasserdampf abgeblasen.

Die rothe Färbung der Masse ist die des wasserfreien *o*-Nitrophenolkaliums; da das Salz in concentrirter Kalilauge fast unlöslich ist, kann man dasselbe auch direct erhalten durch Anrühren des Reactionsproductes mit wenig Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol.

Die Reaction verläuft unter beträchtlicher Wärmeentbindung; wenn die Schicht des Gemenges zu dick ist, um eine genügende Abführung zu ermöglichen, so steigt die Temperatur im Innern rasch, und es beginnt eine weitergehende Zersetzung, die sich zunächst durch das Schwarzwerden einzelner Stellen und Ammoniakentwicklung bemerkbar macht. Wird von Anfang an auf 90–100° erwärmt, so kann sich die Reaction so schnell steigern, dass die Masse unter Entflammung und Verkohlung herausgeschleudert wird. Dagegen verläuft die Umsetzung vollständig ruhig, wenn man die oben angegebenen Mengen auf etwa 3 Reagentgläser vertheilt und diese mit dem Wasserbade auf 60–70° erwärmt. Wird diese Temperatur nicht überstiegen, so werden von den angewendeten 20 ccm Nitrobenzol 11 ccm zurückerhalten. Die verbrauchten 9 ccm liefern 5 g *o*-Nitrophenol = 45 pCt. der Theorie. Um alles Nitrobenzol umzusetzen, muss die Temperatur hinterher noch bis etwa 95° erhöht und eine Stunde dabei erhalten werden, was gegen Ende der Operation unbedenklich ist. So werden aus 20 ccm Nitrobenzol 9 g *o*-Nitrophenol erhalten oder auf verbrauchtes Nitrobenzol 33 pCt.

Ueber den Reactionsverlauf bei der Bildung des *o*-Nitrophenols sei noch bemerkt, dass Oxydation durch den Luftsauerstoff ausgeschlossen ist, da die Reaction auch im Wasserstoffstrom, bzw. mit einer Ligroinlösung von Nitrobenzol vor sich geht, und dass ferner keine

der bekannten Reductionsproducte des Nitrobenzols, also weder Anilin noch Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol, Azoxy-, Azo- oder Hydrazo-Benzol irgendwie nachzuweisen sind.

Ich hoffe, bald über die Fortsetzung der Untersuchung berichten zu können, die auch auf andere Nitroverbindungen ausgedehnt werden soll.

512. A. Wohl und C. Neuberg: Ueber saure Ester der Borsäure.

[Mittheilung aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November.)

Von sauren Estern der Borsäure ist nur das Baryumsalz einer Mannitborsäure¹⁾ beschrieben, das sich aus der Schmelze von Mannit mit Borsäure isoliren lässt und von Wasser leicht in die Componenten zerlegt wird.

Auf den sonst üblichen Wegen, durch Einwirkung von Bortrichlorid auf Alkohole oder von Boraten auf Alkylhaloide entstehen, soweit bisher bekannt, stets und ausschliesslich normale Ester.

Bei Gelegenheit der kürzlich beschriebenen Darstellung des Akroleins²⁾ aus Glycerin mittels Borsäure haben wir, um die Zwischenproducte der Reaction näher kennen zu lernen, versucht, eine Glycerinverbindung zu gewinnen, die der Mannitborsäure entspricht.

Zu diesem Zweck wurde Borsäureanhydrid oder auch Borsäure nach wechselnden Mengenverhältnissen in heissem Glycerin gelöst und die Masse nach längerem oder kürzerem Erhitzen sich selbst überlassen. Sobald noch etwas Wasser zugegen war oder zugesetzt wurde, trat Krystallisation ein. Die abgeschiedenen Krystalle gaben nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aceton beim Erhitzen den Geruch des Acroleins, bestanden aber doch zum grössten Theil aus nicht organisch gebundener Borsäure, denn es wurde bei der Analyse nur etwa 3 pCt. Kohlenstoff gefunden. Ebenso wenig gelang es, als das Reactionsproduct mit absolutem Alkohol oder Natriumäthylat oder concentrirter Potaschelösung aufgenommen wurde, aus den neutralen Lösungen durch Krystallisation oder Fällung ein glycerinborsaures Salz zu erhalten. Es scheint demnach, dass sich aus Borsäure und Glycerin ein Gemenge der verschiedenen möglichen Ester bildet, die sich gegenseitig an der Krystallisation hindern und bei Wasserzusatz sämmtlich verseift werden.

Dies steht in Uebereinstimmung mit der bekannten und für die Titration der Borsäure wichtigen Thatsache, dass dieselbe in alko-

¹⁾ Bl. 29, 363 (1878).

²⁾ Diese Berichte 32, 1352.