

durch den es aber in der Wärme anscheinend verändert wird, mäßig in warmem Benzol und warmem Chloroform, kaum in Äther und Schwefelkohlenstoff. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Chloroform (auf 1 g etwa 45 ccm) derbe, gelbliche Nadeln vom Schmp. 125—126°.

0.1269 g Sbst.: 0.1276 g CO<sub>2</sub>, 0.0123 g H<sub>2</sub>O. — 0.1184 g Sbst.: 0.1204 g CO<sub>2</sub>, 0.0100 g H<sub>2</sub>O. — 0.1224 g Sbst.: 23,0 ccm N (15°, 747 mm).  
C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 27.99, H 0.77, N 21.70. Gef. C 27.43, 27.74, H 1.08, 0.95. N 21.83.

Löst sich beim Übergießen mit verd. Natronlauge mit bläulich-rotter Farbe, die beim Erwärmen in ein bräunliches Gelb umschlägt. Beim Ansäuern entweichen nunmehr Stickstoffoxyde, beim Erkalten krystallisiert Pikrinsäure aus. Auch durch Erwärmen mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure (D. 1.395) wird Tetranitro-benzol unter Entbindung von Stickoxyden glatt in Pikrinsäure verwandelt.

Mit konz. wäßrigem Ammoniak reagiert festes Tetranitro-benzol schon bei Zimmertemperatur unter Zischen und vorübergehender Rotfärbung, indem .NO<sub>2</sub> in 2 gegen .NH<sub>2</sub> ausgetauscht wird; es entsteht Pikramid, Schmp. nach dem Umkrystallisieren 188—189°, Ausbeute aus 0.5 g (Rohprodukt) 0.4 g statt 0.45 g. Fügt man das Ammoniak zu einer alkoholischen Tetranitrobenzol-Lösung, so verschwindet die Rotfärbung erst nach einiger Zeit im gleichen Maße, wie unter ständiger langsamer Gasentwicklung Pikramid auskrystallisiert. Anilin liefert unter denselben Bedingungen orangefarbene, dünne Prismen von 2.4.6-Trinitro-diphenylamin, Schmp. 179°, übereinstimmend mit einem Kontrollpräparat aus Pikrylchlorid.

### 321. B. M. Margosches und Wilhelm Kristen: Über den Einfluß der Art und Ortsstellung der Substituenten auf die Kjeldahlisation aromatischer Nitroverbindungen. (Im Versuchsteil mitbearbeitet von Erwin Scheinost.)

Aus d. Laborat. f. chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]  
(Eingegangen am 29. Juni 1923.)

Die Methode zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl mit ihren vielen Modifikationen bietet bekanntlich nicht allein analytisches Interesse, und es wurde schon des öfteren versucht, den Anwendungsbereich des Kjeldahlisations-Prinzips in organisch-chemischer Richtung zu erweitern<sup>1)</sup>. So konnte bei der Kjeldahlisation aromatischer Nitroverbindungen festgestellt werden, daß für den Verlauf der Kjeldahlisation von Mononitro-phenolen, -benzoesäuren und -benzaldehyden die Ortsstellung der OH-, COOH- bzw. CHO-Gruppe zur Nitrogruppe eine entscheidende Rolle spielt.

Da das Beschreiten dieses Weges von einigem Erfolg begleitet war, erschien es nun von Interesse, auch weiterhin allein unter Heranziehung des Kjeldahlisations-Verfahrens bei Anwendung verschiedener anorganischer Zusätze den Einfluß von verschiedenen Substituenten in wechselnder Stellung zu einer, zwei oder drei Nitrogruppen auf die Kjeldahlisierbarkeit der betreffenden aromatischen Nitroverbindung zu untersuchen. Es wurden herangezogen: Nitro-phenole, -benzoesäuren, -benzylalkohole, -benz-

<sup>1)</sup> vergl. u. a. B. M. Margosches und Erwin Vogel, B. 52, 1992 [1919], B. 55, 1380 [1922].

aldehyde, -anisoie, -phenetole, -benzylchloride, Nitraniline, Nitracetanilide und Nitro-toluidine.

Die Kjeldahlisation jeder Nitroverbindung wurde stets nach vier verschiedenen Modifikationen vorgenommen: mit 20 ccm konz. Schwefelsäure, mit ebensoviel Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat bzw. 0.5 g Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd auf ungefähr 0.2 g Einwage.

Die Knappheit des zur Verfügung stehenden Raumes gestattet nur eine kurze tabellarische Wiedergabe der Resultate, während von einer genauen Beschreibung des Arbeitsvorganges, z. B. von der Angabe der Kjeldahlisationsdauer, Färbung der Lösung in verschiedenen Stadien der Reaktion, Beleganalysen usw. abgesehen werden mußte.

Im folgenden soll nun an Hand der Versuchsergebnisse der Einfluß einzelner Substituenten auf die Kjeldahlisierbarkeit der Nitrogruppe näher besprochen werden.

#### Einfluß der OH-Gruppe auf die NO<sub>2</sub>-Gruppe.

Es kamen zunächst nitrierte Phenole in Betracht, an denen der Einfluß der (im Kern befindlichen) OH-Gruppe auf eine, zwei oder drei Nitrogruppen studiert wurde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Nitro-phenole.

Derivat	Stellung des OH zu NO <sub>2</sub>	Mittelwerte der Kjeldahlisation				
		ohne Zusatz	mit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit CuO	mit HgO	
Mono-nitrophenole (ber. N 10.07).						
<i>ortho</i>	<i>o</i>	10.00 <sup>*</sup> )	10.10 <sup>*</sup> )	10.06	10.05	
<i>meta</i>	<i>m</i>	9.51 <sup>*</sup> )	8.75 <sup>*</sup> )	10.11	10.02	
<i>para</i>	<i>p</i>	6.64 <sup>*</sup> )	5.66 <sup>*</sup> )	8.25	8.47	
Derivat	Stellung des OH zu NO <sub>2</sub>	Mittelwerte der Kjeldahlisation				Stellung des NO <sub>2</sub> zu NO <sub>2</sub>
		ohne Zusatz	mit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit CuO	mit HgO	
Dinitro-phenole (ber. N 15.22).						
1, 2, 6,	<i>o o</i>	15.20	14.79	15.27	14.87	<i>m</i>
1, 2, 3,	<i>o m</i>	10.12	10.87	11.24	9.81	<i>o</i>
1, 2, 5,	<i>o m</i>	8.27	9.97	9.03	8.59	<i>p</i>
1, 2, 4,	<i>o p</i>	9.84	10.86	9.94	9.44	<i>m</i>
1, 3, 5,	<i>m m</i>	12.07	9.15	14.46	13.45	<i>m</i>
1, 3, 4,	<i>m p</i>	12.30	10.28	12.82	12.28	<i>o</i>
2.4.6-Trinitro-phenol (ber. N 18.35).						
1, 2, 4, 6,	<i>o o p</i>	15.70	14.33	14.77	13.30	<i>m m</i>

<sup>\*</sup>) Nach Margosches und Vogel, a. a. O.

Nach Margosches und Vogel gibt das *o*-Mononitro-phenol bei der Kjeldahlisation mit Schwefelsäure bzw. Schwefelsäure und Kaliumsulfat theoretische Stickstoffwerte, das *m*- und *p*-Derivat dagegen nicht.

Es zeigt sich nun, daß bei den Mononitro-phenolen ein Zusatz von Quecksilberoxyd bzw. Kupferoxyd eine quantitative Kjeldahlisation nicht nur der *o*-Verbindung, sondern auch der *m*-Verbindung, nicht aber der *p*-Verbindung ermöglicht.

Von den sechs isomeren Dinitro-phenolen gibt nur das 2.6-Derivat, das beide Nitrogruppen zur OH-Gruppe in *o*-Stellung trägt, brauchbare Werte, in Analogie zu den Ergebnissen der Kjeldahlisation von Mononitro-phenolen, sofern man die Kjeldahlisation mit Schwefelsäure bzw. Schwefelsäure und Kaliumsulfat ins Auge faßt.

Die übrigen isomeren Dinitro-phenole weisen einen deutlichen, bisher nicht näher feststellbaren Einfluß auch der gegenseitigen Stellung der einen Nitrogruppe zur anderen auf.

Das 2.4.6-Trinitro-phenol (Pikrinsäure) gibt bei *o*-Stellung der zwei Nitrogruppen zum Hydroxyl, vermutlich infolge der ungünstigen *p*-Stellung der einen Gruppe, keinen theoretischen Stickstoffwert<sup>2)</sup>.

#### Einfluß der $\text{OCH}_3$ - bzw. $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe auf die $\text{NO}_2$ -Gruppe.

Da das chemische Verhalten der  $\text{OCH}_3$ - bzw.  $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe sich im allgemeinen mit dem Verhalten der  $\text{OH}$ -Gruppe nur zum Teil deckt, wurden Kjeldahlisations-Versuche auch mit Nitro-anisolen und -phenetolen unternommen, über die Tabelle 2 Aufschluß gibt. Die Daten dieser Versuche stehen in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Mononitro-phenole: auch hier sind die Resultate der *o*-Verbindung analytisch brauchbar, während die *p*-Verbindung in keinem der angeführten vier Fälle quantitativ kjeldahlisierbar ist; die *m*-Verbindung endlich gibt mit Kupferoxyd-Zusatz theoretische Werte, dagegen läßt ein Zusatz von Quecksilberoxyd (zum Unterschied von dem entsprechenden *m*-Nitro-phenol) den berechneten Stickstoffwert nicht erreichen.

Tabelle 2. Nitro-anisole und -phenetole.

Derivat	Stellung der OR-Gruppe zur $\text{NO}_2$ -Gruppe	Mittelwerte der Kjeldahlisation			
		ohne Zusatz	mit $\text{K}_2\text{SO}_4$	mit $\text{CuO}$	mit $\text{HgO}$
Nitro-anisole (ber. N 9.15).					
<i>ortho</i>	<i>o</i>	9.15	9.00	9.11	9.05
<i>meta</i>	<i>m</i>	8.76	8.51	9.14	8.80
<i>para</i>	<i>p</i>	6.11	5.23	6.94	6.36
Nitro-phenetole (ber. N 8.38).					
<i>ortho</i>	<i>o</i>	8.31	8.37	8.39	8.36
<i>meta</i>	<i>m</i>	8.13	7.29	8.26	8.01
<i>para</i>	<i>p</i>	6.41	5.66	7.02	7.03

#### Einfluß der $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe auf die $\text{NO}_2$ -Gruppe.

Die vorerwähnten Ergebnisse der Kjeldahlisation von Nitroverbindungen mit einer  $\text{OH}$ -Gruppe im Kern legte den Gedanken nahe, den Einfluß der  $\text{OH}$ -Gruppe in einer Seitenkette einer Nitroverbindung zu beobachten. In diesem Sinne mit Nitro-benzylalkoholen durchgeführte Kjeldahlisationsversuche ergaben die in der Tabelle 3 enthaltenen Resultate. Die  $\text{OH}$ -Gruppe, in einer Seitenkette befindlich, übt also im Gegensatz zur  $\text{OH}$ -Gruppe im Kern keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Kjeldahlisation der Nitrogruppe insofern, als alle drei isomeren Mononitro-benzylalkohole fast gleich hohe, theoretische oder den theoretischen angenäherte Werte geben.

Tabelle 3. Mononitro-benzylalkohole (ber. N 9.15).

Derivat	Stellung des $\text{CH}_2\text{OH}$ zu $\text{NO}_2$	Mittelwerte der Kjeldahlisation			
		ohne Zusatz	mit $\text{K}_2\text{SO}_4$	mit $\text{CuO}$	mit $\text{HgO}$
<i>ortho</i>	<i>o</i>	8.80	9.02	8.33	9.03
<i>meta</i>	<i>m</i>	8.12	8.73	8.54	8.64
<i>para</i>	<i>p</i>	8.27	8.92	8.92	8.87

<sup>2)</sup> Versuche mit Nitro-kresolen, sowie mit di- und trihydroxylierten Nitroprodukten sind im Gange.

Einfluß der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe auf die  $\text{NO}_2$ -Gruppe.

Im Anschlusse an die Untersuchung der Nitroverbindungen mit einer OH-Gruppe in der Seitenkette wurden Versuche mit Nitroprodukten, die einen Cl-Substituenten in der Seitenkette tragen, Nitro-benzylchloriden, durchgeführt. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ergibt sich bei den Nitro-benzylchloriden ein gleiches Bild wie bei den Nitro-benzylalkoholen, wonach eine Indifferenz des Cl-Substituenten im Hinblick auf den Einfluß auf die Kjeldahlisierbarkeit der Nitrogruppe erwiesen scheint.

Tabelle 4. Nitro-benzylchloride (ber. N 8.168).

Derivat	Stellung des $\text{CH}_2\text{Cl}$ zu $\text{NO}_2$	Mittelwerte der Kjeldahlisation			
		ohne Zusatz	mit $\text{K}_2\text{SO}_4$	mit CuO	mit HgO
<i>ortho</i>	<i>o</i>	7.55	7.91	7.66	7.91
<i>meta</i>	<i>m</i>	7.29	7.22	6.97	7.30
<i>para</i>	<i>p</i>	7.77	7.22	7.24	7.63

Einfluß der  $\text{COOH}$ -Gruppe auf die  $\text{NO}_2$ -Gruppe.

Nach Margosches und Vogel zeigen die drei isomeren Mononitro-benzoesäuren, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, eine weitgehende Differenzierung der mit den einzelnen Zusätzen erzielten Stickstoffwerte: Während bei der Kjeldahlisation mit Schwefelsäure bzw. Schwefelsäure und Kaliumsulfat nur das *o*-Produkt theoretische Werte gibt, erhält man bei Zusatz von Kupferoxyd bei allen dreien, bei Zusatz von Quecksilberoxyd bei dem *o*- und dem *p*-Derivat theoretische Resultate, jedoch nicht bei dem *m*-Derivat.

Tabelle 5. Nitro-benzoesäuren.

Derivat	Stellung des $\text{COOH}$ zu $\text{NO}_2$	Mittelwerte der Kjeldahlisation				Stellung des $\text{NO}_2$ zu $\text{NO}_2$
		ohne Zusatz	mit $\text{K}_2\text{SO}_4$	mit CuO	mit HgO	
Mononitro-benzoesäuren (ber. N 8.39)*.						
<i>ortho</i>	<i>o</i>	8.24	8.39	8.30	8.20	
<i>meta</i>	<i>m</i>	6.34	3.53	8.20	7.20	
<i>para</i>	<i>p</i>	6.12	2.05	8.14	8.10	
Dinitro-benzoesäuren (ber. N 13.22).						
1.2.4	<i>o p</i>	13.01	11.73	12.85	11.08	<i>m</i>
1.3.5	<i>m m</i>	8.47	4.41	12.60	8.57	<i>m</i>
2.4.6-Trinitro-benzoesäure (ber. N 16.36).						
1.2.4.6	<i>o o p</i>	10.02	3.1	13.67	9.63	<i>m m</i>

\*) Nach Margosches und Vogel, a. a. O.

Weitere Versuche an den 2.4- und 3.5-Dinitro-benzoesäuren zeigen nach Tabelle 5 wiederum, daß eine Übertragung der bei den Mononitro-benzoesäuren beobachteten Regelmäßigkeiten auf die Dinitro-benzoesäuren zum Teil möglich ist, insofern als bei Kupferoxyd-Zusatz beide untersuchten Dinitro-benzoesäuren fast gleich hohe, den theoretischen angenäherte Werte geben, während bei Anwendung der anderen Kjeldahlisationszusätze (Schwefelsäure, Schwefelsäure und Kaliumsulfat, Quecksilberoxyd) eine Differenzierung der erhaltenen Resultate entsprechend der verschiedenen Stellung der Substituenten zueinander zutage tritt.

Bei der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure jedoch konnte selbst bei Kupferoxyd-Zusatz der richtige Stickstoffwert nicht erhalten werden.

Einfluß der CHO-Gruppe auf die NO<sub>2</sub>-Gruppe.

In Ergänzung der von Margosches und Vogel bei den Nitrobenzaldehyden mit Schwefelsäure bzw. Schwefelsäure und Kaliumsulfat durchgeführten Versuche wurden weitere Kjeldahlisationen mit diesen Produkten unter Zusatz von Kupferoxyd bzw. Quecksilberoxyd unternommen und der Beweis erbracht, daß, wie Tabelle 6 erläutert, die CHO-Gruppe sich wie die COOH-Gruppe verhält.

Tabelle 6. *Mononitro-benzaldehyde* (ber. N 9.27).

Derivat	Stellung des CHO zu NO <sub>2</sub>	Mittelwerte der Kjeldahlisation			
		ohne Zusatz	mit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit CuO	mit HgO
<i>ortho</i>	<i>o</i>	9.24*)	9.24*)	9.16	9.21
<i>meta</i>	<i>m</i>	3.3*)	5.17*)	9.18	8.88
<i>para</i>	<i>p</i>	4.52*)	6.58*)	9.20	9.19

\*) Nach Margosches und Vogel, a. a. O.

Einfluß der NH<sub>2</sub>-Gruppe auf die NO<sub>2</sub>-Gruppe.

Der Einfluß der NH<sub>2</sub>-Gruppe auf die NO<sub>2</sub>-Gruppe wurde zunächst an den drei isomeren Nitranilinen verfolgt. Die in Tabelle 7 enthaltenen Versuchsergebnisse zeigen, daß die NH<sub>2</sub>-Gruppe nur in *m*-Stellung zur Nitrogruppe den Erhalt brauchbarer Stickstoffwerte ermöglicht.

Tabelle 7. *Nitraniline*.

Derivat	Stellung des NH <sub>2</sub> zu NO <sub>2</sub>	Mittelwerte der Kjeldahlisation			
		ohne Zusatz	mit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit CuO	mit HgO
Nitraniline (ber. N 20.30).					
<i>ortho</i>	<i>o</i>	10.72	10.17	12.01	11.81
<i>meta</i>	<i>m</i>	19.90	20.23	20.00	19.42
<i>para</i>	<i>p</i>	12.30	11.65	13.10	13.81
Nitracetanilide (ber. N 15.56).					
<i>ortho</i>	<i>o</i>	8.78	7.71	10.20	9.94
<i>meta</i>	<i>m</i>	15.44	15.27	15.54	15.12
<i>para</i>	<i>p</i>	9.97	10.06	11.61	11.42
Nitro-toluidine (ber. N 18.42)					

Derivat	Stellung des NH <sub>2</sub> zu NO <sub>2</sub>	Mittelwerte der Kjeldahlisation				Stellung des CH <sub>3</sub> zu NO <sub>2</sub>	Stellung des CH <sub>3</sub> zu NH <sub>2</sub>
		ohne Zusatz	mit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit CuO	mit HgO		
1.4.3	<i>o</i>	12.54	9.15	12.38	14.19	<i>m</i>	<i>p</i>
1.2.3	<i>o</i>	9.18	7.90	9.76	11.26	<i>m</i>	<i>o</i>
1.2.6	<i>m</i>	17.93	17.81	16.79	17.48	<i>o</i>	<i>o</i>
1.4.2	<i>m</i>	17.67	16.68	17.55	17.83	<i>o</i>	<i>p</i>
1.2.4	<i>m</i>	17.57	17.58	16.75	17.83	<i>p</i>	<i>o</i>
1.3.6	<i>p</i>	10.54	8.98	10.68	11.70	<i>o</i>	<i>m</i>
1.2.5	<i>p</i>	11.05	8.87	11.44	11.26	<i>m</i>	<i>o</i>

Ein Gleiches zeigen Versuche mit Nitro-toluidinen. Von sieben untersuchten Isomeren — es sind 10 möglich und bekannt — geben nur diejenigen den theoretischen nahestehende, unter sich fast gleiche Stickstoffwerte, die die NH<sub>2</sub>-Gruppe in *m*-Stellung zur Nitrogruppe tragen, wie aus Tabelle 7 zu entnehmen ist.

Den gleichen Einfluß wie die NH<sub>2</sub>-Gruppe übt die acylierte NH<sub>2</sub>-Gruppe in den drei isomeren Nitracetaniliden aus, was ja dadurch erklärlich ist, daß die Schwefelsäure die Acetylgruppe in Form von Essigsäure (kennt-

lich am Geruch während der Kjeldahlisation) freimacht und das Nitroprodukt dann wie ein Nitranilin reagiert (vergl. Tabelle 7).

Um das Verhalten der Nitrogruppe gegen eine substituierte Aminogruppe, in welcher beide Wasserstoffe durch Alkyle ersetzt sind, festlegen zu können, haben wir auch die Mononitro-dimethylaniline, und zwar das *m*- und das *p*-Derivat untersucht<sup>3)</sup>. Auf Grund des bisher kenntlich gewordenen Verhaltens der Nitrogruppe zur Aminogruppe hätte nur das *m*-Derivat theoretische Stickstoffwerte zu geben, was auch durch die Versuchsergebnisse der Tabelle 8 bestätigt wird.

Tabelle 8. Nitro-dimethylaniline (ber. N 16.87).

Derivat	Stellung des N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> zu NO <sub>2</sub>	Mittelwerte der Kjeldahlisation			
		ohne Zusatz	mit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit CuO	mit HgO
<i>meta</i>	<i>m</i>	16.82	16.91	16.84	16.65
<i>para</i>	<i>p</i>	12.05	9.46	12.45	10.71

Schließlich wollen wir von den noch nicht abgeschlossenen Versuchen bezüglich der Kjeldahlisation der Dinitramine usw. nur über die 1.2.4-Derivate des Dinitranilins, -acetanilids und -dimethylanilins vorläufig durch Wiedergabe der Versuchsergebnisse mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat in Tabelle 9 berichten.

Tabelle 9. Dinitraniline.

Derivat	Stellung des NH <sub>2</sub> bzw. NH.CO.CH <sub>3</sub> bzw. N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> zu NO <sub>2</sub>	Mittelwerte der Kjeldahlisation mit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ber. N
2.4-Dinitro-anilin . . . .	<i>o p</i>	11.54	22.41
2.4-Dinitro-acetanilid . . .	<i>o p</i>	9.23	18.67
2.4-Dinitro-dimethylanilin .	<i>o p</i>	9.62	19.90

Unsere Resultate dienen als weitere Bestätigung dafür, daß sich die substituierte Aminogruppe ebenso verhält wie das zugrunde liegende Nitroamin. Daß die Stickstoffwerte des NH<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub>-Derivats 1.2.4 von den theoretischen abweichen würden — wie es sich zeigt sogar nahezu um die Hälfte — war zu erwarten, da ja schon das 2-Nitranilin und das 4-Nitranilin nicht theoretische Werte geben. Das von uns noch nicht untersuchte, der Stellung 1.3.5 entsprechende Derivat des Dinitranilins, -acetanilids und -dimethylanilins dürfte, gemäß den bei dem *m*-Nitranilin erhaltenen günstigen Stickstoffwerten, aller Voraussicht nach bei einer Kjeldahlisation ohne reduzierende Vorbehandlung theoretische Werte geben.

Einfluß der CH<sub>3</sub>-Gruppe auf die NO<sub>2</sub>-Gruppe.

Für das Studium des Einflusses der CH<sub>3</sub>-Gruppe auf die Nitrogruppe kamen die nitrierten Toluole und Xylole insofern kaum in Betracht, als die große Flüchtigkeit der Nitro-kohlenwasserstoffe aus der heißen Schwefelsäure die Resultate, die hier, um an Raum zu sparen, nicht verzeichnet sind, gar nicht diskutabel machte<sup>3a)</sup>. Aus dem Verhalten der Nitrotoluidine und der Nitro-benzylalkohole, sowie der Nitro-ben-

<sup>3)</sup> Die zurzeit uns noch fehlenden Versuchsergebnisse des *o*-Derivats werden wir bei einem anderen Anlasse nachtragen.

<sup>3a)</sup> vergl. B. M. Margosches und W. Kristen, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 18, 73 [1923].

zylchloride dürfte auf eine Indifferenz der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im allgemeinen zu schließen sein, da bei den Nitro-toluidinen die Resultate durch die verschiedene Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe nur unbedeutend gegenüber dem bereits entwickelten Einfluß der  $\text{NH}_2$ -Gruppe verändert werden, in den Nitro-benzylalkoholen und den Nitro-benzylchloriden selbst eine substituierte  $\text{CH}_3$ -Gruppe wie  $\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}$  keine typische Wirkung äußert.

Allerdings haben wir in vereinzelt Fällen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe einen besonderen Einfluß zuschreiben müssen; so gibt nach Margosches und Vogel das 3-Nitro-4-oxy-1-methyl-benzol bei der Kjeldahlisation mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat theoretische Werte (ber. N 9.15, gef. N 9.10), während bei unseren Versuchen mit dem isomeren Produkt 3-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzol (das sich also dem erstgenannten Nitro-kresol gegenüber nur durch die Stellung von  $\text{CH}_3$  zu  $\text{OH}$  unterscheidet, die  $\text{OH}$ -Gruppe aber ebenfalls in benachbarter Stellung zu  $\text{NO}_2$  trägt) statt N 9.15 nur N 6.59 erhalten wurden.

### Schlußbemerkungen,

Die von uns bisher durchgeführten Versuche mit den mannigfaltigsten Nitroverbindungen zeigten, daß *o*-Mononitro-phenol, *o*-Mononitro-benzaldehyd, *m*-Nitranilin, *m*-Nitracetanilid, *m*-Nitro-dimethylanilin, 1.2-Dinitro-phenol bei der Kjeldahlisation mit Schwefelsäure ohne jedweden Zusatz, wie auch mit Zusätzen von Katalysatoren oder solchen Zusätzen, die den Siedepunkt erhöhen, bereits theoretische Stickstoffwerte geben.

Die Versuchsergebnisse gestatten eine Gruppierung der behandelten Substituenten nach ihrer Wirkungsweise bei der Kjeldahlisation mit Schwefelsäure — die Mitwirkung von Zusätzen wollen wir vorläufig ausschalten — folgendermaßen: a) die Substituenten  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CHO}$  begünstigen den Erhalt richtiger Stickstoffresultate vorwiegend in *o*-Stellung zu  $\text{NO}_2$ , b) der Substituent  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCOCH}_3$ ,  $\text{N}[\text{CH}_3]_2$  in *m*-Stellung; c) die Substituenten  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  verhalten sich, allem Anschein nach, meist indifferent.

Die Wirkungsweise des Substituenten  $\text{NO}_2$  gegenüber einer weiteren  $\text{NO}_2$ -Gruppe konnte auf dem beschrifteten Wege nicht sichergestellt werden.

Diese verschiedene Wirkungsart obiger Substituenten dürfte nicht allein durch einen orientierenden Einfluß bzw. eine sterische Hinderung zu erklären sein, wie er bei der Einführung der Substituenten in den Benzolkern sich geltend macht. Denn gemäß dem Orientierungsgesetz nach Holleman<sup>4)</sup>, Obermiller<sup>5)</sup>, Martinsen<sup>6)</sup> u. a. wirkt die  $\text{OH}$ -Gruppe bekanntlich ähnlich wie die  $\text{NH}_2$ -Gruppe, beide aber in anderem Sinne orientierend als die  $\text{COOH}$ -Gruppe.

Zieht man die Erscheinung heran, daß die einzelnen Substituenten vermöge ihres verschiedenen Charakters die Reaktionsfähigkeit (Affinität) eines anderen Substituenten je nach der Ortsstellung verschieden verändern, z. B. die Affinität von substituierten Benzoesäuren<sup>7)</sup>, Phenolen<sup>8)</sup>, Arsinsäuren<sup>9)</sup>, Aminen<sup>10)</sup>, so sehen wir, daß die  $\text{OH}$ -Gruppe

<sup>4)</sup> A. F. Holleman, »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern« [1910].

<sup>5)</sup> J. Obermiller, zusammenfassend in »Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern« [1909].

<sup>6)</sup> H. Martinsen, Ph. Ch. 50, 385 [1904], 59, 605 [1907], 62, 713 [1908].

<sup>7)</sup> W. Ostwald, Ph. Ch. 3, 170, 241, 369 [1889]; H. G. Bethmann, Ph. Ch. 5, 385 [1890]; R. Wegscheider, Wiener Akad. B. II, 111 [1902]; Walden, Ph. Ch. 8, 433 [1891].

<sup>8)</sup> R. Bader, Ph. Ch. 6, 289 [1890].

<sup>9)</sup> R. Lorenz und E. Brehmer, B. 56, 742 [1923].

<sup>10)</sup> Walker, Ph. Ch. 4, 319 [1889]; G. Bredig, Ph. Ch. 13, 433 [1894]. Siehe auch Nernst, Theoretische Chemie, Abschnitt Dissoziationskonstante, 6. Aufl., 509—512 [1909] und 10. Aufl., 583—585 [1921].

die Affinitätskonstante der genannten Verbindungen in *o*-Stellung zu der dissoziationsfähigen Gruppe in der Regel besonders stark vergrößert, die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in weit geringerem Maße, die  $\text{NH}_2$ -Gruppe dagegen vorwiegend in *m*-Stellung. (Von den isomeren Dinitro-phenolen z. B. besitzt das 1.2.6-Derivat weitaus die größte Affinitätskonstante.)

Soweit nun ein Analogieschluß überhaupt zulässig ist, könnte somit die verschiedene Einwirkung des Substituenten auf die Kjeldahlisierbarkeit der Nitrogruppe auch durch eine ähnliche Vermehrung oder Verminderung der Reaktionsfähigkeit der Nitrogruppe durch eben diese Substituenten gedeutet werden.

Eine in diesem Sinne geleitete weitere Untersuchung von Nitroverbindungen, in denen der Wasserstoff noch durch eine Sulfogruppe oder ein Halogen substituiert ist, wird vielleicht eine Ausgestaltung der Analogie ermöglichen.

### 322. K. W. Rosenmund, K. Luxat, W. Tiedemann: Über den Einfluß ultravioletter Strahlung auf die Reaktionsfähigkeit des am Ringkohlenstoff gebundenen Halogens bei An- und Abwesenheit von Katalysatoren.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juni 1923.)

Das aromatisch gebundene Halogen zeigt im Gegensatz zu dem aliphatisch gebundenen in den meisten Fällen eine große Reaktionsträgheit. Diese kann in bestimmten Fällen durch Katalysatoren, insbesondere Kupfer und Kupferverbindungen, überwunden werden. So gelang bekanntlich Ullmann<sup>1)</sup> als erstem die glatte Umsetzung vieler aromatischer Halogenverbindungen mit Aminen und Phenolen, und Rosenmund<sup>2)</sup> und Mitarbeiter brachten solche Halogenverbindungen mit Cyaniden, Rhodaniden, Sulfiten und Arseniten zur Reaktion. Hierbei ist jedoch die Anwendung höherer Temperaturen — 180—220° — erforderlich, so daß bei Verwendung wäßriger Lösungen ungefähr die Grenze erreicht ist, die die normale Apparatur — Bombenrohr und Autoklav — uns setzt.

In der Absicht, die Reaktion in den Bereich niederer Temperaturen zu zwingen, haben wir Versuche nach den verschiedensten Richtungen angestellt. Hier sei über den Einfluß ultravioletter Strahlen auf den Verlauf solcher Umsetzungen berichtet.

Um festzustellen, ob eine Strahlenwirkung überhaupt in der erhofften Richtung eintrat, ermittelten wir, zu welchem Betrage das Halogen der *p*-Chlor-benzoesäure beim Kochen mit 35-proz. Kalilauge bei Gegenwart von Kupfer abgespalten wurde, wobei mit und ohne Bestrahlung gearbeitet wurde, und fanden nach 6-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler

mit Kupfer ohne Bestrahlung . . . . .	6%	Chlorabspaltung,
mit Kupfer mit Bestrahlung im Glaskolben . . . . .	38%	»
mit Kupfer mit Bestrahlung im Bergkrystallkolben . . . . .	100%	»

Kolben aus undurchsichtigem Quarz — Milchquarz — zeigten geringere Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen als Bergkrystall und entsprechend schwächere Wirkung.

<sup>1)</sup> B. 34, 2174 [1901], 36, 238 [1903], 37, 853 [1904].

<sup>2)</sup> B. 52, 1749 [1919], 53, 2226 [1920], 54, 438 [1921].