

231. Kurt Lehmstedt: Die Verbindung von Nitro-benzol mit *m*-Dinitro-benzol $2C_6H_5 \cdot NO_2$, $m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$.

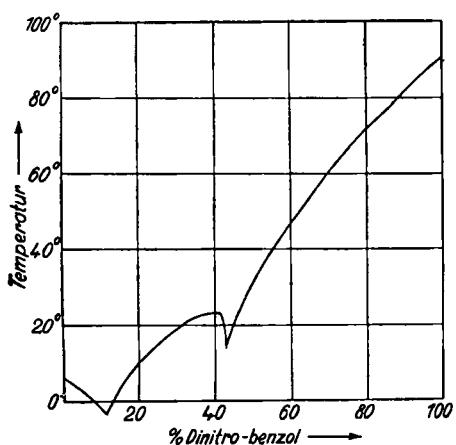
[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]
(Eingegangen am 22. Juni 1932.)

D. L. Hammick, L. W. Andrew und J. Hampson¹⁾ haben kürzlich die Verbindungs-Bildung zwischen Nitro-benzol und *m*-Dinitro-benzol untersucht. Sie ermittelten die Schmelzpunkte bestimmter Gemische der beiden Nitro-kohlenwasserstoffe und erhielten auf diese Weise ein Diagramm, das einen inkongruenten Schmelzpunkt bei etwa 26° aufweist. Sie trennten nun aus einem bei 24° schmelzenden Gemisch die bei Zimmer-Temperatur abgeschiedenen Krystalle ab und fanden, daß dieselben 47 Mol-Prozente *m*-Dinitro-benzol enthielten. Die Autoren schließen daraus, daß Nitro-benzol und *m*-Dinitro-benzol eine Verbindung $C_6H_5 \cdot NO_2$, $m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$ bilden.

Nun habe ich bereits vor 14 Jahren anläßlich einer technischen Untersuchung²⁾ darauf hingewiesen, daß Nitro-benzol mit *m*-Dinitro-benzol eine Verbindung $2C_6H_5 \cdot NO_2$, $m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$ gibt. Das folgt aus der Kurve der Erstarrungspunkte mit zweifeloser Klarheit. Das Diagramm

weist 2 Eutektica auf, zwischen denen der Erstarrungspunkt der Molekülverbindung bei etwa 23.5° liegt. Diese Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung durchaus der Molekülverbindung des Nitro-benzols mit *symm.* Trinitro-benzol $2C_6H_5 \cdot NO_2$, $s\text{-}C_6H_3(NO_2)_3$, deren Bestehen die drei englischen Autoren durch das Schmelzpunkt-Diagramm nachweisen konnten.

Die abweichenden Befunde hinsichtlich der Verbindung $2C_6H_5 \cdot NO_2$, $m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$ sind darauf zurückzuführen, daß Hammick, Andrew und Hampson nicht die Erstarrungspunkte, sondern die



Schmelzpunkte gemessen haben. Diese Methode gibt aber erfahrungs-gemäß keine zuverlässigen Werte und sollte daher nach Möglichkeit stets vermieden werden³⁾.

Meine Bestimmungen wurden ähnlich ausgeführt, wie Holleman⁴⁾ angibt. Als Versuchs-Gefäße dienten Reagensgläser von 26 mm Weite, die von einem 3 mm breiten Luftmantel umgeben waren. Für jede Messung wurden etwa 12 g Gemisch angewandt. Bei den Lösungen von weniger als 30% Dinitro-benzol zeigten sich bisweilen starke Unterkühlungs-Erscheinungen, die in manchen Fällen über 30° betrugen. Richtige Erstarrungspunkte ließen sich bei derartigen Gemischen nur erzielen, indem die Masse durch

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **339**, 171 [1932].

²⁾ Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **13**, 118 [1918].

³⁾ vergl. T. v. d. Linden, Helv. chim. Acta **15**, 592 [1932].

⁴⁾ A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern [1910], S. 36.

starke Unterkühlung zur Krystallisation gebracht und dann vorsichtig geschmolzen wurde, so daß noch einige Impf-Krystalle zurückblieben.

Die Tabelle gibt die Mittelwerte von je mindestens 3 Bestimmungen wieder. Die Temperaturen sind korrigiert. Die Verbindung $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ entspricht 58.42% Mono- und 40.58% Dinitrobenzol.

% m-Dinitro-benzol	t °	% m-Dinitro-benzol	t °
0	5.7	49.75	28.0
9.85	-0.1	59.70	45.6
14.50	2.0	67.30	56.1
19.80	9.5	70.65	59.7
23.79	14.1	74.80	65.0
29.98	19.8	78.70	69.6
34.95	22.3	85.83	77.3
40.54	23.3	90.66	81.9
41.93	18.0	93.74	85.1
42.25	13.9	96.65	87.3
44.96	21.75	100	90.15

232. Junzo Shinoda, Sokichi Sato und Daisuke Sato: Über einen Bestandteil der *Polygara tenuifolia*.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Techn. Hochschule Tokushima, Japan.]
(Eingegangen am 28. Mai 1932.)

S. Sato hatte aus dem methylalkohol. Extrakt von *Polygara tenuifolia*, einer altchinesischen Droge, die in Japan, ähnlich wie *Polygara senega*, als Hustenmittel gebraucht wurde, farblose Krystalle erhalten, die von J. Shinoda und D. Sato chemisch untersucht wurden. Aus Alkohol oder Methanol umgelöst, zeigt die Substanz den Schmp. 142–143°; sie schmeckt erst süß, dann schwach bitter, reduziert weder Fehlingsche, noch Höllen-stein-Lösung und zeigt auch nach dem Behandeln mit Säuren kein Reduktions-Vermögen. Die Analysendaten stimmen auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$. $[\alpha]_D^{16} = +47.81^\circ$.

M. Chodat¹⁾ hat in *Polygara amara* L. eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ vom Schmp. 141–142° und $[\alpha] = +41.6^\circ$ aufgefunden, die in Wasser leicht löslich ist und kein Reduktions-Vermögen besitzt. Er gab ihr, da durch Acetylierung 3 Hydroxylgruppen festgestellt wurden, nebenstehende Formel und nannte sie Polygarit. Später isolierte P. Piccard²⁾ aus *Polygara vulgaris* eine $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{CH}_2$ mit Polygarit identische Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ $\text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O}$ vom Schmp. 142.5° und $[\alpha] = +41.1^\circ$.

Da die von Chodat, Piccard und uns isolierten Substanzen dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmp. haben, so ist — obwohl der von uns erhaltene Wert für $[\alpha]$ etwas größer ist — anzunehmen, daß alle drei identisch sind, zumal sie derselben Gattung *Polygara* entstammen. Wir wollen deshalb auch der von uns aufgefundenen Substanz denselben Namen geben. Der

¹⁾ Arch. Sciences phys. nat. [3] 20, 593 [1888].

²⁾ C. 1927, II 1354.