

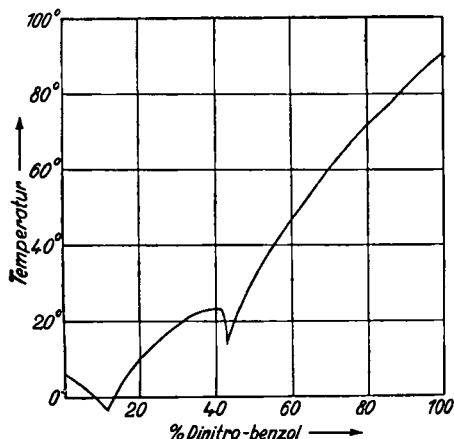
231. Kurt Lehmstedt: Die Verbindung von Nitro-benzol mit *m*-Dinitro-benzol $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$.

[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 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ bilden.

Nun habe ich bereits vor 14 Jahren anläßlich einer technischen Untersuchung²⁾ darauf hingewiesen, daß Nitro-benzol mit *m*-Dinitro-benzol eine Verbindung $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ gibt. Das folgt aus der Kurve der Erstarrungspunkte mit zweifelloser Klarheit. Das Diagramm



weist 2 Eutektica auf, zwischen denen der Erstarrungspunkt der Molekülverbindung bei etwa $23,5^\circ$ liegt. Diese Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung durchaus der Molekülverbindung des Nitro-benzols mit *symm.* Trinitro-benzol $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$, *s*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, deren Bestehen die drei englischen Autoren durch das Schmelzpunkt-Diagramm nachweisen konnten.

Die abweichenden Befunde hinsichtlich der Verbindung $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ sind darauf zurückzuführen, daß Hammick, Andrew und Hampson nicht die Erstarrungspunkte, sondern die

Schmelzpunkte gemessen haben. Diese Methode gibt aber erfahrungsgemäß 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 $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$, $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ entspricht 58.42% Mono- und 40.58% Dinitrobenzol.

% <i>m</i> -Dinitro-benzol	t °	% <i>m</i> -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. $142-143^\circ$; sie schmeckt erst süß, dann schwach bitter, reduziert weder Fehlingsche, noch Höllestein-Lösung und zeigt auch nach dem Behandeln mit Säuren kein Reduktionsvermögen. 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. $141-142^\circ$ und $[\alpha] = +41.6^\circ$ aufgefunden, die in Wasser leicht löslich ist und kein Reduktionsvermögen 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 mit Polygarit identische Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$

$$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}\cdot[\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}\cdot\text{OH}]_2\cdot\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}$$

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.