

bei Temperaturen über 50° allmählich flüssig und wieder in die erste Modification übergeführt; es bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr allmählich Dämpfe, welche die Beschaffenheit des Dampfes der ersten Modificationen haben, aber eine geringere Spannkraft.

Man könnte geneigt sein, das β -Schwefelsäureanhydrid als Polymeres aufzufassen, da eine Anzahl organischer Verbindungen ähnliche Umwandlungen ihrer physikalischen Eigenschaften unter Verdichtung des Moleculs zeigen. Die Cyanursäure, welcher nach der Zusammensetzung ihrer Salze das dreifache Moleculargewicht der Cyansäure zuzuschreiben ist, entsteht innerhalb gewisser Temperaturen aus dieser und bildet bei höherer Temperatur allmählich Dämpfe von Cyansäure.*) Ebenso können die Aldehyde, die Chlor- und Bromsubstitute des Aethylens in einen Zustand übergehen, aus welchem sie nur durch Verdampfung wieder in den normalen Zustand zurückgeführt werden.

66. Ferd. Tiemann: Abkömmlinge des Trinitrotoluols und des Toluyldiamins.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, XLIV. Vorgetragen vom Verf.)

Da es bisher trotz vielfacher Versuche nicht gelungen ist, das Benzol durch directe Nitrirung in Trinitrobenzol überzuführen, so schien es von Interesse, die Verhältnisse zu studiren, unter welchen sich das von Wilbrand**) beschriebene Trinitrotoluol bildet.

Reines bei 72° schmelzendes Dinitrotoluol wurde weder durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure, noch durch anhaltendes Digeriren mit derselben bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren höher nitriert (die Temperatur konnte bei dem letzten Versuche nicht gesteigert werden, da sonst Explosion erfolgte). Gewöhnliche Salpeterschwefelsäure, das heisst ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, veränderte Dinitrotoluol nach mehrtägiger Einwirkung bei mässig erhöhter Temperatur ebenfalls nicht, und erst ein 4–5 Tage andauerndes Erhitzen von Dinitrotoluol mit einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure führte zu dem gewünschten Ziele. Giesst man das erkaltete Gemisch in Wasser, so wird ein Theil des Nitroproducts sofort als weisse Masse gefällt, ein anderer Theil scheidet sich aus der sauren Lösung nach einiger Zeit in glänzenden, prismatischen Krystallen ab. Die gebildete Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol und zeigt, hieraus umkrystallisirt, genau den schon früher beobachteten Schmelzpunkt bei 82°.

*) Troost und Hautefeuille. Compt. rend. 67. 1845.

**) Wilbrand, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 178.

Die von dem reinen Körper gemachte Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung characterisirt ihn nochmals unzweifelhaft als Trinitrotoluol.

Es verdient vielleicht hier bemerkt zu werden, dass es gleichgültig ist, ob man zu der obigen Nitrirung Dinitrotoluol oder festes Mononitrotoluol anwendet, da auch Verf. die von Rosenstiehl*) gemachte Beobachtung bestätigen kann, wonach das letztere durch Einwirkung rauchender Salpetersäure mit grösster Leichtigkeit in Dinitrotoluol umgewandelt wird. Auch Beilstein und Kuhlberg**) haben in den letzten Wochen durch Nitriren von Ortho- und Metanitrotoluol Trinitrotoluole dargestellt, von denen das letztere genau den Schmelzpunkt der von mir untersuchten Verbindung zeigt, während das erstere bei einer einige Grade niedriger liegenden Temperatur schmilzt.

Uebergiesst man Trinitrotoluol mit starkem alkoholischen Schwefelammonium, so findet eine heftige Einwirkung statt, das Trinitrotoluol wird zuerst roth, löst sich darauf rasch, und nach kurzer Zeit geräth die Flüssigkeit in gelindes Sieden. Bald scheidet sich ein Gemenge von Schwefel und kleinen gelben Krystallen ab; das Ganze eingedampft, hinterlässt einen Rückstand, welcher an verdünnte Salzsäure eine basische Verbindung abgibt. Diese bildet, durch Ammoniak gefällt und aus Wasser umkrystallisirt, kleine rothe Prismen, welche bei 132° schmelzen und nicht unzersetzt sublimirbar sind. Salzsäure vereinigt sich damit zu einem in gelben Nadeln krystallisirten salzsauren Salze; durch Platinchlorid kann nur schwierig eine Doppelverbindung erhalten werden.

Alkohol nimmt aus dem durch Salzsäure ausgezogenen Rückstande einen zweiten Körper auf, welcher durch häufiges Umkrystallisiren von Schwefel befreit, kleine gelbe Nadeln bildet, die bei 168° schmelzen. Dieselben lösen sich in heisser, concentrirter Salzsäure und werden aus dieser Lösung durch einen Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Das vollständig analoge Verhalten des Trinitrotoluols bei der Reduction durch alkoholisches Schwefelammonium mit dem Trinitroxylol, für welches letztere die Untersuchungen von Bussenius und Eisenstuck***), Müller†) und Beilstein††) die entstehenden Verbindungen festgestellt haben, liess es äusserst wahrscheinlich erscheinen, dass der erstere der oben beschriebenen Körper Nitrodiamidotoluol

*) Rosenstiehl, Compt. rend. 69. 762.

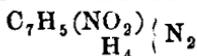
**) Beilstein und Kuhlberg, diese Berichte 1870. 202.

***) Bussenius u. Eisenstein, Ann. Chem. Pharm. CXIII. 159.

†) Müller, Zeitschrift, f. Chem. 1864. 161.

††) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 45.

und der letztere Dinitrotoluidin sei; die Analyse hat diese Voraussetzung bereits für das Nitrodiamidotouol

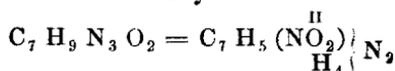


bestätigt. Das nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg aus dem Dinitroacettoluid*) erhaltene Dinitrotoluidin, welches nach den Angaben dieser Chemiker**) bei 160° schmilzt und das im hiesigen Laboratorium von Hrn. Menzies in grösserer Menge dargestellt wurde, zeigt genau den Schmelzpunkt des von mir untersuchten Dinitrotoluidins bei 168°; beide Körper scheinen demnach identisch zu sein, und beruht wahrscheinlich die oben angeführte Schmelzpunktangabe von 160° auf einen Druckfehler.

Ein Umstand verdient vielleicht noch erwähnt zu werden, dessen Kenntniss für die Reindarstellung der oben beschriebenen Körper von einiger Bedeutung ist. Das Dinitrotoluidin ist keineswegs vollständig unlöslich in verdünnter Salzsäure, fast vollständig unlöslich dahingegen in kaltem Wasser. Aus diesem Grunde habe ich bei einigen Operationen die Darstellungsweise etwas abgeändert. Das Product der Reduction wurde direct mit Wasser versetzt und das Ganze bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols eingedampft. Trennt man die fast erkaltete Flüssigkeit von der darin suspendirten Fällung durch Filtriren und dampft man das Filtrat weiter ein, so erhält man beim Erkalten direct Krystalle des fast reinen Nitrodiamidotoluols. Alkohol zieht aus der auf dem Filter zurückgebliebenen Masse, nachdem diese zuvor mit verdünnter Salzsäure behandelt und getrocknet worden ist, das Dinitrotoluidin aus.

In einer früheren Notiz***) erwähnte ich, dass sich durch Erhitzen von 2 Moleculen Eisessig und 1 Molecule Toluylendiamin Diacettoluylendiamin erhalten lasse; diese Bemerkung ist dahin zu berichtigen, dass ein geringer Ueberschuss von Eisessig zur Bildung dieser Verbindung erforderlich ist.

Nitrotoluylendiamin.



Durch Erhitzen des ebenfalls früher beschriebenen Nitrodiaacetoluylendiamins†) mit einem Ueberschuss starker Natronlauge lassen sich beide Acetgruppen leicht entfernen; die Flüssigkeit schäumt dabei

*) Beilstein und Kuhlberg, Berichte 1869. 661.

**) Beilstein und Kuhlberg, Berichte 1870. 202.

***) Tiemann, Berichte, 1870, 8.

†) Ebendas. 1870. 9.

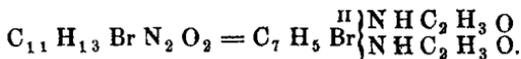
stark auf und geseht bei dem Erkalten fast vollständig zu einem Brei gelbrother Krystalle. Die ausgeschiedene Verbindung, durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser von der Natronlauge getrennt, löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in langen, gelben Nadeln, welche trocken violetten Reflex zeigen und bei 154° schmelzen. Dieselben lösen sich in Salzsäure und geben damit ein ebenfalls krystallisirtes salzsaures Salz; die Platindoppelverbindung desselben ist leicht löslich in Wasser und schwierig krystallisirt zu erhalten.

Die von der reinen Base gemachte Kohlen- und Wasserstoffbestimmung characterisirt sie als Nitrotoluyldiamin.

Es ist dieser Körper von mir mit dem aus Trinitrotoluol erhaltenen Nitrodiamidotoluol verglichen, beide haben jedoch nichts gemein als die gleiche Zusammensetzung; ihre abweichenden Schmelzpunkte, sowie ihr ganz verschiedener äusserer Habitus zeigen, dass hier eine Isomerie vorliegt.

Versuche, die Nitrogruppe des aus der Nitrodiacetverbindung dargestellten Nitrotoluyldiamins zu reduciren, führten bis jetzt zu keinem Resultate.

Bromdiacettoluyldiamin.

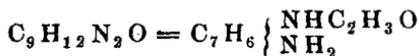


Brom wirkt, wie schon Koch*) gezeigt hat, auf das Diacettoluyldiamin zur Bildung einer Bromdiacetverbindung ein, dieselbe ist schwer löslich auch in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 240° noch nicht schmelzen. Koch erhielt daraus durch Behandeln mit Natronlauge nur die Brommonacetverbindung, ich habe die Substanz längere Zeit mit concentrirter Natronlauge gekocht und dadurch eine in Wasser ziemlich leicht, in Natronlauge schwer lösliche Brombase erhalten, welche aus Wasser in weissen Nadeln krystallisirt, mit deren Analyse ich beschäftigt bin.

Auch durch vorsichtiges, directes Bromiren von Tuluyldiamin oder dessen salzsaurem Salze bildet sich eine Brombase. Es scheiden sich hierbei zuerst kleine Krystalle ab, welche ich nach den vorliegenden Analogien für Bibromtoluyldiamin halte. Aus der braunen, von diesen Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich durch wiederholte, fractionirte Fällung mit Natronlauge eine aus Wasser ebenfalls in weissen Nadeln krystallisirende Brombase gewinnen. Verf. erhielt von der reinen Substanz stets zu wenig, um sie analysiren und genauer characterisiren zu können.

*) Koch, Compt. rend. 68. 1568.

Monacettoluyldiamin.

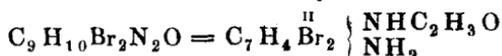


Erhitzt man 1 Molecul Toluyldiamin mit etwas weniger als 2 Moleculen Eisessig, welchem man etwas Wasser zugesetzt hat, längere Zeit bei aufsteigendem Kühler, so erhält man neben geringen Mengen des Diacettoluyldiamins einen zweiten Körper, welcher schwieriger löslich in Alkohol, leichter löslich hingegen in siedendem Wasser als dieses ist und durch Umkrystallisiren aus den obigen Lösungsmitteln rein erhalten werden kann. Derselbe scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in langen, durchscheinenden, hellgelben Prismen aus, welche bei 158—59° schmelzen. Die davon gemachten Analysen zeigen, dass die Substanz die Monacetverbindung des Toluyldiamins ist. Dieselbe fixirt noch Salzsäure, ein Umstand, welcher vollständig in Einklang mit der dafür aufgestellten Formel steht, wonach ein unmodificirter Ammoniakrest ihr basische Eigenschaften verleihen muss.

Der Schmelzpunkt des Monacetoluyldiamins bei 158—59° liegt fast genau in der Mitte zwischen dem des Toluyldiamins bei 99° und dem der Diacetverbindung bei 221°, der Eintritt einer Acetgruppe in das Toluyldiamin erhöht daher den Schmelzpunkt desselben um 60°.

Rauchende Salpetersäure wirkt viel heftiger auf Monacet- als auf Diacettoluyldiamin ein. Fällt man die dadurch erhaltene rothe Lösung mit Wasser, so scheidet sich neben weitergehenden Zersetzungsproducten eine in Natronlauge leicht lösliche Substanz aus, welche durch Zusatz von Salzsäure wiedergefällt wird. Die durch wiederholtes Auflösen und Fällen gereinigte Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln. Derselbe Körper wurde von mir beobachtet, als ich die vom gebildeten Nitrotoluyldiamin (bei seiner Darstellung aus der Nitrodiacetverbindung) abfiltrirte, roth gefärbte Natronlauge mit Salzsäure versetzte; er schied sich dadurch ebenfalls aus. Die Verbindung ist vielleicht das Nitromonacettoluyldiamin; ein Analyse derselben war bis jetzt unmöglich, da mir nur ganz unbedeutende Mengen zu Gebote standen.

Dibrommonacettoluyldiamin.



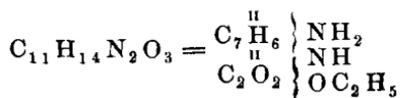
Setzt man Bromwasser unter Umschütteln zu dem in Wasser fein vertheilten Monacettoluyldiamin, so wird das Ganze milchig und es scheidet sich nach einiger Zeit eine Verbindung ab, welche durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt, sich aus dem ersteren Lösungsmittel

in langen, silberglänzenden Nadeln abscheidet, während sie aus Alkohol in kleinen, gruppenweise zusammengelagerten, spiessigen Krystallen anschießt, welche bei 208° unter Schwärzung schmelzen.

Die von der reinen Verbindung gemachte Brombestimmung liess dieselbe als Dibrommonacetoluyldiamin erkennen.

Zugleich scheint die bei der Reaction frei werdende Bromwasserstoffsäure zum Theil auf die Acetgruppe des Monacetoluyldiamins einzuwirken; dampft man nämlich die von dem ausgeschiedenen Dibrommonacetoluyldiamin abfiltrirte Flüssigkeit ein, so krystallisirt zuerst etwas gelöste Dibrommonacetverbindung aus, bei weiterem Eindampfen erhält man Krystalle des bromwasserstoffsäuren Salzes einer Brombase. Verfasser hält dieselbe für identisch mit der aus Bromdiacetoluyldiamin erhaltenen Verbindung und hofft, diese Identität bald nachweisen zu können.

Toluylenoxametan.

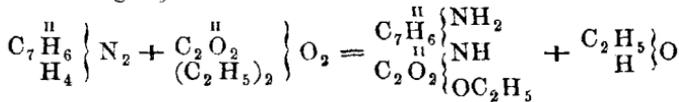


Zum Schluss habe ich versucht, eine amidartige Verbindung des Toluyldiamins mit einer zweibasischen Säure darzustellen und habe dazu die Oxalsäure gewählt.

Das oxalsaure Toluyldiamin, für sich erhitzt, zersetzt sich unter Kohlensäureentwicklung; auch Erhitzen von trockenem Toluyldiamin mit trockenem Oxalsäureäther ergab bis jetzt kein Resultat. Lässt man beide Substanzen aber im Verhältniss von 1:1 Molecul in einer Lösung in absolutem Alkohol einen Tag bei 100° mit aufsteigendem Kühler auf einander einwirken, so scheiden sich beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen aus, welche wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol sind und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 168° und sind nicht unzerstört sublimirbar. Sie lösen sich auch in siedendem Wasser und krystallisiren, wenn das Kochen nicht zu lange fortgesetzt wird, beim Erkalten unverändert wieder aus. Natronlauge bildet bei längerer Einwirkung Oxalsäure und Toluyldiamin zurück, Salzsäure löst den Körper und geht damit eine Verbindung ein; durch Platinchlorid lässt sich eine Platindoppelverbindung erhalten.

Die wiederholt von der obigen Substanz gemachten Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen lassen nur eine Deutung zu, dieselbe muss ein Toluylenoxametan sein, ein noch unangegriffener Ammoniakrest bedingt die basische Natur dieses Körpers.

Toluylendiamin verhält sich demnach ganz wie ein Monamin unter gleichen Bedingungen und der Process verläuft nach der Gleichung:



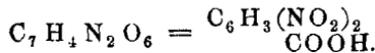
Verfasser erkennt jedoch an, dass dieser Verbindung genügende Analogien fehlen; ihre Beständigkeit gegen Wasser ist auffallend, alle bisjetzt damit angestellten Versuche gestatten aber keine andere Erklärung.

67. Ferd. Tiemann und W. E. Judson: Ueber di- und trinitrirte Benzoesäuren.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLV., vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Körner*) hat gezeigt, dass durch Oxydation des festen Mononitrotoluols Paranitrobenzoesäure entsteht und Beilstein und Kuhlberg**) haben aus flüssigem Ortho-nitrotoluol gewöhnliche Nitrobenzoesäure erhalten. Verfasser haben sich damit beschäftigt, die dem Di- und Trinitrotoluol entsprechenden Säuren darzustellen, sie haben als Oxydationsmittel besonders rauchende Salpetersäure angewandt, welche für sich allein nicht höher nitrend auf die in Frage kommenden nitrirten Kohlenwasserstoffe einwirkt.

Dinitrobenzoesäure aus Dinitrotoluol.



Durch längeres Erhitzen von reinem Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure, namentlich unter Druck bei 100°, erhält man, nachdem das unveränderte Dinitrotoluol durch Fällen mit Wasser und Filtriren entfernt ist, durch Eindampfen des Filtrats Krystalle einer Säure, welche sich durch Lösen in kohlen-saurem Natron leicht von kleinen Mengen anhängenden Dinitrotoluols trennen lassen. Die durch verdünnte Salpetersäure aus der Lösung gefällte Säure lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren, sie schmilzt unter demselben, ehe sie sich löst und scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten in langen Prismen ab. Der Schmelzpunkt der trocknen Säure liegt bei 179°, sie ist unzersetzt sublimirbar und bildet gut krystallisirte Salze. Das Blei-, Barium- und Silbersalz derselben sind noch löslich in Wasser und lassen sich daraus umkrystallisiren.

Eine Silberbestimmung des Silbersalzes, sowie eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung der reinen Säure stellen dieselbe als Dinitrobenzoesäure fest.

*) Körner, Compt. rend. 69, 475.

**) Beilstein und Kuhlberg, diese Ber. 1870, 98.