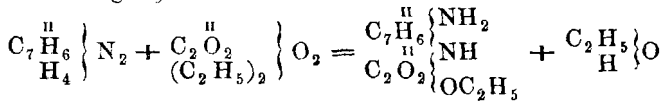


Toluylendiamin verhält sich demnach ganz wie ein Monamin unter gleichen Bedingungen und der Process verläuft nach der Gleichung:



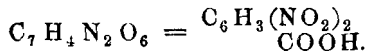
Verfasser erkennt jedoch an, dass dieser Verbindung genügende Analogien fehlen; ihre Beständigkeit gegen Wasser ist auffallend, alle bisjetzt damit angestellten Versuche gestatten aber keine andere Erklärung.

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.

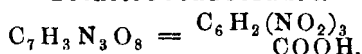
Um die so erhaltene Dinitrobenzoesäure mit der schon bekannten Dinitrobenzoesäure aus Benzoesäure vergleichen zu können, haben wir reine, bei 127° schmelzende Nitrobenzoesäure, welche wir der Güte des Hrn. Dr. Sell verdanken, durch längeres Erhitzen mit einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure höher nitrirt. Durch Verdünnen des erkalteten Gemisches mit Wasser entsteht nach einiger Zeit eine Ausscheidung glänzender Krystalle, welche sich vermehrt, wenn man die im Ueberschuss vorhandene Salpeter- und Schwefelsäure theilweise durch kohlen-saures Natron abstumpft; auch durch Ausschütteln mit Aether lassen sich aus der sauren Lösung weitere Mengen der Säure gewinnen.

Die so dargestellte Säure löst sich fast nicht in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser und leicht in Alkohol; aus Wasser krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, welche trocken bei 202° schmelzen, aber schon vor dem Schmelzen anfangen zu sublimiren. Das Silber- und Bleisalz der Säure sind schwer löslich, ihr Ammoniaksalz krystallisirt gut. Sie stimmt daher in allen ihren Eigenschaften mit der von Cahours*) beschriebenen Dinitrobenzoesäure überein; nur der Schmelzpunkt ist auffallend, da dieser nach Cahours bei niedriger Temperatur liegen soll. Der Sicherheit wegen wurde noch ein Silbersalz dargestellt.

Die Silberbestimmung in diesem Salze gab gute Zahlen.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Eigenschaften sind die beiden auf verschiedene Weise dargestellten Dinitrobenzoesäuren nur isomer und nicht identisch.

Trinitrobenzoesäure.



Durch zwei Wochen lang fortgesetztes Digeriren von Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren ist es uns gelungen, auch dieses theilweise zu oxydiren.

Nachdem das unveränderte Trinitrotoluol durch Fällen mit Wasser und Filtriren entfernt ist, krystallisirt aus dem Filtrat nach dem Eindampfen eine Säure in wohl ausgebildeten, grossen, prismatischen Krystallen, welche nach dem für die Darstellung von Dinitrobenzoesäure aus Dinitrotoluol beschriebenen Verfahren weiter gereinigt werden kann. Die reine Säure schmilzt trocken bei 190° und ist unzersetzt sublimirbar. Sie bildet ein krystallisiertes Ammoniaksalz, das in röthlich erscheinenden Blättchen krystallisierte Silbersalz ist schwer löslich in Wasser, kann aber daraus umkrystallisirt werden. Wird die freie Säure mit einem Ueberschuss von Alkali und namentlich von Ammoniak erhitzt, so wird sie zuerst roth und zersetzt sich darauf.

*) Cahours, Jahresberichte 1847—48, 533.

Die von dem Silbersalz der Säure gemachte Silberbestimmung gab genau die Zahl für trinitrobenzoesaures Silber.

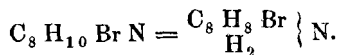
Wir beabsichtigen, die Trinitrobenzoesäure einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

68. B. Genz: Beiträge zur Kenntniss der Xylidinderivate.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLVI, vorgetragen von
Hrn. Krämer)

In einer früheren Sitzung*) der Chemischen Gesellschaft habe ich mir erlaubt, einige Resultate mitzutheilen, die ich in der Xylidinreihe erhalten hatte. Nur vorübergehend habe ich damals die Bildung von Bromxylidin erwähnt, da ich noch mit der Analyse des Körpers und mit dem Studium seiner Eigenschaften beschäftigt war. Einige ausführlicheren Angaben über diese Base lasse ich heute noch die Beschreibung verschiedener anderer Xylidinderivate folgen.

Monobromxylidin.



Ein im Kleinen angestellter Versuch, die Base direct durch Behandlung von Xylidin mit Brom zu gewinnen, gelang nicht. Ich ging daher bei ihrer Darstellung von dem Monobromacetylidid aus, das ich nach dem von Mills für die Erzeugung von Bromanilin eingehaltenem Verfahren mit Natronlauge der Destillation unterwarf. Im Destillat schied sich eine schwere ölige Substanz aus, die allmählig fest wurde. Enthält das Monobromacetylidid eine Beimengung von Bibromacetylidid, dessen Gewinnungsmethode weiter unten angeführt werden wird, so bildet sich gleichzeitig neben dem Monobromxylidin die Bibrombase. Zur Trennung der beiden Körper behandelt man die fest gewordene Substanz mit Salzsäure, dampft zur Trockne, und zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Das salzsaure Salz des Monobromxylidins geht in Lösung über und aus dieser kann durch Ammoniak die Base gefällt werden, während die Bibrombase, welche beim Eindampfen ihre Salzsäure verloren hat, in der heissen Flüssigkeit ungelöst zurückbleibt. Das Bromxylidin löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in siedendem Wasser. Alkohol wie Aether lösen es mit Leichtigkeit. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisirt es in kleinen weissen mikroskopischen Nadeln, die bei 96—97° C. schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisirt in schönen weissen Nadeln. Durch Platinchlorid entsteht in der Lösung des salzsauren Salzes sofort ein hellgelber krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes.

*) Genz, Berichte 1868, 686.