

113. P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting: Ueber die Gegenwart des Metanitrotoluols im technischen Nitrotoluol.

(Eingegangen am 13. März.)

Einige Beobachtungen, die wir gelegentlich bei der Untersuchung der Acetylderivate eines käuflichen, anilinfreien Toluidins (von Brignonnet in St. Denis) machten, liessen uns muthmassen, dass in demselben neben der Para- und Orthoverbindung auch noch eine kleine Menge des dritten Isomeren vorhanden sei. Da die Isolirung des Acetmetatoluols Schwierigkeiten bot, schien es uns einfacher, das dem betreffenden Toluidin zu Grunde liegende Nitrotoluol zu untersuchen. Wenn es die drei isomeren Modificationen enthielt, so musste es bei der Oxydation die drei Nitrobenzoësäuren liefern, welche verhältnissmässig leicht zu trennen sind, da sowohl die freien Säuren, als auch die Bariumsalze sehr verschiedene Löslichkeitsverhältnisse besitzen. Es ist uns auch in der That gelungen, neben Ortho- und Paranitrobenzoësäure in dem Oxydationsprodukt des betreffenden Nitrotoluols eine kleine Menge Metanitrobenzoësäure aufzufinden und zu isoliren.

Das Metanitrotoluol siedet bei 228° , während der Siedepunkt der beiden anderen bei 222° resp. 235° liegt; ersteres musste also hauptsächlich in den zwischen 225 und 230° siedenden Portionen enthalten sein, weshalb dieselben vorzugsweise zur Oxydation verwendet wurden.

Es wurden 500 g Nitrotoluol während eines Tages unter Rückfluss mit einer Lösung von 650 g Permanganat in 25 Liter Wasser gekocht, dann noch 850 g Permanganat, ebenfalls in 25 Liter Wasser gelöst, hinzugegeben und abermals während eines Tages gekocht. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit entfärbt, jedoch noch nicht alles Nitrotoluol oxydirt, obgleich schon mehr als die theoretisch nöthige Menge Permanganat verbraucht worden war; ein Theil des Nitrotoluols war wahrscheinlich vollständig verbrannt worden. Der Ueberschuss wurde mit den Wasserdämpfen abdestillirt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, auf etwa 10 l eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde mit 30 Theilen Wasser gekocht und siedend abfiltrirt. Der Rückstand bestand aus fast reiner Paranitrobenzoësäure; das Filtrat schied ebenfalls reine Paranitrobenzoësäure aus, die durch Schmelzpunkt (236°) und Analyse des Bariumsalzes identificirt wurde.

	Berechnet für ($C_6H_4NO_2COO$) ₂ Ba + 5 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	16.10	16.33
	für wasserfreies Salz	
Ba	29.20	28.78.

Die Mutterlaugen dieser Paranitrobenzoësäure wurden zur Trockne verdampft; man erhielt so eine unter siedendem Wasser zum Oel

zerfliessende Masse von unregelmässigem Schmelzpunkte, die sich wie ein Gemisch der drei Nitrobenzoësauren verhielt und vorläufig bei Seite gelegt wurde.

Die Mutterlaugen der ersten Fällung der Nitrobenzoësaure wurden bis auf beiläufig 3 l eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Die ausgeschiedene Säure wurde in das Bariumsalz übergeführt und letzteres so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis es bis auf einen kleinen Rückstand gelöst war. Die aus diesem ungelösten Theile abgeschiedene Säure verhielt sich wie ein Gemisch der drei Nitrosäuren und wurde mit der gleichartigen Substanz, die aus den Mutterlaugen der Paranitrobenzoësaure erhalten war, vereinigt. Aus dem gelösten Bariumsalz wurde Orthonitrobenzoësaure in reichlicher Menge und fast chemisch rein erhalten. Durch ihre leichte Löslichkeit, ihren Schmelzpunkt (145°), die Leichtlöslichkeit ihres Bariumsalzes und Analyse wurde sie sicher charakterisirt.

	Ber. für $C_6H_4NO_2COOH$	Gefunden	
C	50.30	50.55	
H	3.00	3.59.	
	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_6H_4HO_2COO)_2Ba + 3H_2O$	I.	II.
H ₂ O	10.33	10.31	10.19
	für wasserfreies Salz		
Ba	29.20	28.92	29.07.

Die beiden Fractionen, die sich wie Gemische der drei Säuren verhalten hatten, wurden zusammen in Bariumsalz übergeführt. Das metanitrobenzoësaure Barium, das weit weniger löslich ist, als seine beiden Isomeren, musste zuerst auskrystallisiren. Dies fand auch in der That statt, jedoch war es nothwendig, um reine Metanitrobenzoësaure zu erhalten, aus dem zuerst gewonnenen Bariumsalz die Säure wieder auszufällen, dieselbe umzukrystallisiren, wieder in das Bariumsalz zu verwandeln und diese Operation mehrmals zu wiederholen. Man erhielt so Säure, deren Schmelzpunkt stetig stieg von 110° , 127° bis $135-136^{\circ}$. Letztere lieferte mit Bariumcarbonat behandelt eine Krystallisation von reinem metanitrobenzoësaurem Barium.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_4NO_2COO)_2Ba + 4H_2O$	
H ₂ O	13.30	13.26
	für wasserfreies Salz	
Ba	29.20	29.37.

Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei $138-140^{\circ}$; reine Metanitrobenzoësaure schmilzt bei $140-141^{\circ}$. Ihr Geschmack war bitter, und sie schmolz unter kochendem Wasser, ehe sie sich löste. Die Menge der in dem Gemische enthaltenen Metanitrobenzoësaure lässt sich schwer genau angeben, da bei dem Reinigen natürlich grosse

Verluste eintreten mussten; wir schätzen sie auf 1 oder höchstens 2 pCt. der Gesamtmenge. Die beiden anderen Säuren lassen sich auf diesem Wege leicht und in beliebiger Quantität erhalten; für die Paranitrobenzoësäure ist dies bereits von Michael und Norton ¹⁾ gezeigt worden, für die Ortho-nitrobenzoësäure scheint diese Methode bis jetzt noch nicht mit Erfolg angewendet worden zu sein.

114. P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting: Ueber die Rolle des Metatoluidins bei der Fuchsinbildung.

(Eingegangen am 13. März.)

Nachdem wir gefunden hatten, dass Metatoluidin, wenn auch nur in kleiner Menge, im käuflichen Toluidin enthalten ist, schien es uns von einigem Interesse, die Rolle dieser Base bei der Fuchsinbildung zu untersuchen. Wir stellten uns demgemäss dieselbe nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg ²⁾ dar, und unterwarfen sie sowohl allein als mit Anilin und den beiden anderen Toluidinen gemischt der oxydirenden Einwirkung der Arsensäure, unter den bei der Fuchsin-schmelze gebräuchlichen Bedingungen. In Anbetracht der schwierigen Beschaffung des Materials arbeiteten wir nur mit kleinen Quantitäten.

Unsere Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Oxydirte Base.	Nuance des Farbstoffes.
Metatoluidin	braun.
Metatoluidin + Anilin	violet.
Metatoluidin + Paratoluidin	braun.
Metatoluidin + Orthotoluidin	roth, violet und gleichzeitig graustichig.
Metatoluidin + Anilin + Orthotoluidin	roth, gelb und gleichzeitig graustichig.
Metatoluidin + Anilin + Paratoluidin	roth, etwas violet und gleichzeitig graustichig.

Wie man sieht, ist der Einfluss des Metatoluidins ein durchaus ungünstiger.

La Plaine bei Genf.

Anilinfarbenfabrik von P. Monnet & Co.

¹⁾ Diese Berichte X, 580.

²⁾ Statt die Diazoverbindung des Nitrotoluidins zu isoliren, behandelten wir das Nitrotoluidin direct mit Salpétrigäther und absolutem Alkohol.