

unter gewissen Bedingungen geschehen kann, und ganz gewiss bei den allotropen Modifikationen erlaubt ist, so müssen die Verbrennungswärmen solcher Substanzen und deren spezifische Volumina gewisse Regelmässigkeiten erkennen lassen.

Und in der That ersieht man durch Vergleichung der hierfür gefundenen Zahlen, dass diese Regelmässigkeit vorhanden ist, indem diejenige Modifikation, welche die grösste Verbrennungswärme besitzt, auch das grösste spezifische Volumen und die kleinste Dichte zeigt.

Diamant	Verbrennungswärme	7700 c spec. Vol.	285
Graphit	»	7797 c » »	468
Holzkohle	»	8080 c » »	637
Schwefel (rhomb.)	»	2221 c » »	489
» (monoklin.)	»	2260 c » »	504
Phosphor (roth. amorph.)	»	5070 c » »	478—474
» gelber	»	5953 c » »	547—544

Auf ähnliche Beziehungen rücksichtlich der organischen Verbindungen hat jüngst Müller-Erbach in seiner Mittheilung¹⁾ »Ueber die Abhängigkeit der Verbrennungswärme isomerer Verbindungen von ihrer Dichtigkeit« hingewiesen.

Aus der von ihm dort zusammengestellten Tabelle ist ersichtlich, dass unter mehreren isomeren Körpern ebenfalls demjenigen eine grossere Umsetzungswärme zugeschrieben werden muss, der ein geringeres Volumgewicht, demnach ein grösseres Molekularvolumen, besitzt.

307. Ad. Claus und H. Becker: Ueber Trinitrotoluol und das flüssige Dinitrotoluol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die Feststellung der Constitution des Trinitrotoluols bietet ein ganz besonderes Interesse deswegen, weil von Friedländer²⁾ aus den krystallographischen Untersuchungen der Schluss gezogen ist, dass dasselbe analog dem Trinitrobenzol eine symmetrische Gruppierung der Nitrogruppen besitzt, also der Formel $1.2.4.6$ ($\text{CH}_3 = 1$) entspricht. Wir hofften zu einer definitiven Entscheidung über die Stellung der Nitrogruppen am einfachsten durch Oxydation des Trinitrotoluols gelangen zu können, bei welcher entweder die entsprechende Trinitrobenzoësäure oder, wenn die Oxydation gleich unter Abspaltung der Carboxylgruppe weiter geht, Trinitrobenzol respektive Tetranitro-

¹⁾ Müller-Erbach, diese Berichte XVI, 758.

²⁾ Zeitschr. f. Krystall. und Miner. 1879, 171.

benzol zu erwarten war. Der Versuch hat unsere Hoffnung in willkommener Weise erfüllt. — Als Trinitrotoluol mit etwa dem zehnfachen Gewicht rauchender Salpetersäure in ein Rohr eingeschmolzen und dieses drei Stunden lang auf 180° C. erhitzt war, liess die intensiv grün gewordene, klare salpetersaure Lösung¹⁾, beim Verdünnen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, keinen Niederschlag fallen: nach vorsichtigem Eindampfen auf dem Wasserbade schieden sich aber aus der erkaltenden Flüssigkeit schöne, farblose Krystallnadeln ab, welche den Schmelzpunkt $121-122^{\circ}$ (uncorr.) zeigten und sich durch ihre Reaktionen als das symmetrische Trinitrobenzol documentirten. Wir haben die bekannte Anilinverbindung vom Schmelzpunkt 124° ²⁾ dargestellt, und dasselbe durch Oxydation mit Ferridcyanalium und Soda in Pikrinsäure übergeführt. Die näheren Angaben darüber, sowie die Analysen wird Hr. Becker in seiner Dissertation mittheilen.

Ist hiermit die Constitution des Trinitrotoluols über jeden Zweifel sicher gestellt, so ist auch damit gleichzeitig für das, von Staedel und Becker, auf dem Wege der Amidirung, aus diesem Trinitrotoluol erhaltene Dinitrotoluol die Stellung der Nitrogruppen als 2.6 zu Methyl = 1 mit voller Sicherheit nachgewiesen: Denn wäre die Amidirung nicht für die in der Parastellung stehende Nitrogruppe eingetreten, so hätte beim Entamidiren des Dinitrotoluidins das bekannte Ortho-para-Dinitro-Toluol entstehen müssen.

Aus dem bei der eben erwähnten Reaktion erhaltenen festen 1.2.6.Dinitrotoluol haben nun die Hrn. Staedel und Becker durch Reduktion das nämliche Nitrotoluidin, vom Schmelzpunkt 91.5° erhalten, welches zuerst von Cunerth³⁾ und später von Bernthsen⁴⁾ aus dem sogenannten flüssigen Dinitrotoluol Rosenstiehl's⁵⁾, neben 1.2.4. Nitrotoluidin, dargestellt worden ist: Und danach kann das dem neuen Nitrotoluidin zu Grunde liegende Dinitrotoluol nicht wohl die flüssige Form des sogenannten flüssigen Dinitrotoluols bedingen, sondern es ist zu erwarten, dass in dem letzteren ausser den beiden festen Dinitrotoluolen noch eine andere flüssige Substanz enthalten ist. Wir haben daher ein Präparat dieses flüssigen Dinitrotoluols, welches Hr. Becker im Darmstädter Laboratorium schon vor längerer Zeit dargestellt hatte, und welches Monate lang im Eisschrank aufbewahrt war, ohne mehr Spuren einer

¹⁾ Beim Oeffnen der Röhre wurde freie Kohlensäure nachgewiesen.

²⁾ Hepp gibt $123-124^{\circ}$ an. Jahresber. 1878, 435.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 205.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 223.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 3016.

⁶⁾ Ann. chim. phys. (1872) 27, 470.

festen Substanz abgeschieden zu haben, dazu benutzt, um das Gemisch in seine Componenten zu zerlegen. Es gelingt das verhältnissmässig leicht durch Destillation des flüssigen Präparates mit überhitztem Wasserdampf. Wechselt man nämlich zur geeigneten Zeit die Vorlage, so besteht das erste Destillat aus reinem Ortho-nitrotoluol vom Siedepunkt 223°; dann geht mit den Wasserdämpfen ein Gemisch der beiden Dinitrotoluole vom Schmelzpunkt 71.5° und 61.5° über, und in dem Destillationsgefäss bleibt Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 81° zurück, welches übrigens bei gesteigerter Spannung des Wasserdampfes auch noch übergetrieben werden kann. Die Trennung der beiden festen Dinitrotoluole auf dem Wege der Krystallisation ist wohl kaum zu erzielen, sie scheiden sich aus Alkohol beide ziemlich zugleich ab; und der direkte Nachweis des Dinitrotoluols vom Schmelzpunkt 71.5° ist Hr. Becker nur dadurch gelungen, dass er einzelne Krystalle aus dem Krystallgemisch mechanisch aussuchte. Der Nachweis des Dinitrotoluols vom Schmelzpunkt 61.5° ist indirekt durch die Darstellung des 1.2.6-Nitrotoluidins bereits geliefert. — Das Flüssigsein des ganzen Gemisches ist demnach nur durch die Gegenwart des Ortho-mononitro-Toluols bedingt, und dass das Gemisch bei den Analysen auf Dinitrotoluol stimmende Zahlen ergab, erklärt sich dadurch, dass eben neben dem Mono-nitro-Toluol auch noch Trinitrotoluol vorhanden ist. Bei der Amidirung mag wohl aber das aus dem letzteren entstehende Dinitrotoluidin vom Schmelzpunkt 166° deshalb übersehen worden sein, weil dasselbe, wie Hr. Becker beobachtet hat, nach der Amidirung mit Schwefelammon beim Stehen zugleich mit dem Schwefel ausfällt, und Hr. Cunerth¹⁾, ehe er die alkoholische Lösung vom Schwefel trennte, 24 Stunden hatte stehen lassen.

Freiburg, Juni 1883.

308. Ad. Claus und P. Riemann: Dichlorparakresol und Dichlororthokresol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Man erhält die beiden Verbindungen aus den entsprechenden Kresolen, wenn man die letzteren in geräumigen, mit grossen Rückflusskühlern versehenen Kolben unter Erhitzen zum lebhaften Sieden mit Chlorgas so behandelt, dass dieses wesentlich mit den Dämpfen in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 223.