

Berechnet für (C ₃ H ₅ O ₃) ₂ Zn + 3 H ₂ O		I.	II.	Gefunden	
				III.	IV.
H ₂ O	18.18	17.77	17.67	17.89	16.19 pCt.
Zn	21.88	21.74	21.98	—	— »
Berechnet für (C ₃ H ₅ O ₃) ₂ Zn				Gefunden	
C	29.63			V.	
H	4.11			30.19 pCt.	
				5.19 »	

Die beste Ausbeute (bis 0.44 g umkrystallisirtes Salz aus 5 g Saccharin) ergab sich, wenn längere Zeit oder ausschliesslich auf 205—220° erhitzt wurde, dagegen sehr geringe bei höherem Erhitzen, und dies ist erklärlich, denn ein besonderer Versuch hat uns gezeigt, dass Milchsäure, auf gleiche Weise mit Kali erhitzt, bei 215—220° sich wenig zersetzt, oberhalb 220° dagegen unter Gasentwicklung besonders Oxalsäure bildet, welche Säure in den bei höchstens 215° bereiteten Saccharinschmelzen nicht nachzuweisen war.

Folglich entsteht aus Saccharin (welches aus Invertzucker mit Kalk dargestellt ist), beim Schmelzen mit Kali bei 205—220° Milchsäure, dieselbe Säure, welche sich aus Dextrose mit Kalilauge und auch mit Kalk direct ¹⁾ bildet, und hiernach muss man, ebenso wie nach den oben angeführten Constitutionsformeln, das Saccharin als intermediäres Product zwischen Dextrose und Milchsäure oder als Lacton einer Milchsäure, in welchem Wasserstoff durch die Gruppe ---CHOH---CHOH---CH₂OH substituirt ist, betrachten.

Göttingen, April 1884.

267. E. Nöltling und Otto N. Witt: Ueber das flüssige Nebenprodukt des 1.2.4 Dinitrotoluols.

(Eingegangen am 30. April: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der jetzt technisch ausgeübten Darstellung des Dinitrotoluols bildet sich in einer Menge von etwa 7 pCt. der Gesamtausbeute ein flüssiges Nebenproduct, welches durch Abschleudern oder Pressen der erkalteten und krystallisirten Masse entfernt wird. Dieses Nebenproduct, welches sich in den Fabriken ansammelt und bis jetzt ohne Verwendung geblieben ist, ist vielfach der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung gewesen.

¹⁾ Hoppe-Seyler, diese Berichte IV, 346. Kiliiani, diese Berichte XV, 699. Tollens, Centralbl. f. Agricultur-Chemie 1882, 705 Anmerkung.

Rosenstiehl, welcher dasselbe zuerst beobachtete¹⁾, erklärte es für ein neues Dinitrotoluol. Die späteren Untersuchungen von Cunerth²⁾, Bernthsen³⁾ und Claus und Becker⁴⁾ zeigten, dass ein neues Dinitrotoluol in diesem Körper allerdings vorhanden sei, dass demselben die Stellung 1.2.6 zukomme und dass es seine Entstehung der im Rohnitrotoluol enthaltenen Orthoverbindung verdanke. Ausser diesem neuen Dinitrotoluol, Schmp. 61.5, beobachteten die genannten Forscher noch beträchtliche Mengen des bekannten 1.2.4 Dinitrotoluols in dem genannten Rohproduct. Auch erwähnen sie das Vorhandensein von unverändertem Orthomononitrotoluol und von Trinitrotoluol in demselben.

Seit langer Zeit mit der technischen Bereitung des Dinitrotoluols vertraut, haben auch wir uns zu wiederholten Malen mit der Untersuchung der flüssigen Nebenprodukte befasst; wir können die Angaben der genannten Forscher bestätigen und das Vorkommen eines weiteren Bestandtheils constatiren, der demselben entgangen ist, obgleich er sich in sehr beträchtlicher Menge vorfindet. Es ist dies das Metanitrotoluol; zu seiner Darstellung kann man das rohe Product nach sorgfältigem Waschen mit Wasser im Vacuum destilliren. Noch besser aber ist es, aus demselben durch Destillation in einem kräftigen Wasserdampfstrom die Mononitrotoluole zu isoliren. Man erkennt leicht den Punkt, wo die mit Wasserdampf viel schwerer flüchtigen Dinitrotoluole beginnen, überzugehen. Die so gewonnenen Mononitrotoluole, deren Menge etwa 40 pCt. des Gesamtproductes beträgt, werden getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei zeigt sich, dass nur wenig Orthonitrotoluol vorhanden ist und dass das Gemenge zu fast gleichen Theilen aus Para- und Metanitrotoluol besteht. Es ist uns gelungen, durch sorgfältiges Fractioniren, nachherige Reduction, Ueberführung in die Chlorhydrate und Acetylverbindungen fast reines Metatoluidin zu erhalten.

Obgleich nun somit das Vorkommen beträchtlicher Mengen von Metanitrotoluol in diesem fast werthlosen Producte dargethan ist, so wird sich doch unserer Ansicht nach zur Darstellung von Metatoluidin, wenigstens für Laboratoriumszwecke, die alte Methode von Beilstein und Kuhlberg ihrer grösseren Einfachheit wegen besser eignen.

Das reichliche Vorkommen des Metanitrotoluols in diesen öligen Nebenproducten hat nichts Auffälliges. Es ist schon früher auf indirectem Wege nachgewiesen⁵⁾, dass das Metanitrotoluol in geringer

1) Rosenstiehl, Ann. chim. (4) 27, 470.

2) Cunerth, Ann. Chem. Pharm. 172, 222.

3) Bernthsen, diese Berichte XV, 3016.

4) Claus und Becker, diese Berichte XVI, 1596.

5) Monnet, Reverdin und Nölting, diese Berichte XII, 443.

Menge bei der Nitrirung des Toluols stets entsteht. Da nun das Metanitrotoluol, nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg¹⁾, weit schwieriger in einen Dinitrokörper übergeht, als die beiden anderen Nitrotoluole, so reichert es sich in den flüssigen Nebenproducten der Behandlung des Rohnitrotoluols mit Salpetersäure an, während das sehr leicht angreifbare Orthonitrotoluol aus denselben fast ganz verschwindet.

Auch das Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 82° kommt in geringer Menge in dem untersuchten Gemische, wie in demjenigen von Claus und Becker, vor.

268. E. Nölting und E. Wild: Directe Ueberführung primärer Amine in Mononitrophenole.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Griess im Laufe seiner classischen Untersuchungen über die Diazoverbindungen wies nach, dass dieselben, wenn sie mit Salpetersäure erwärmt werden, in zweifach nitrirte Phenole übergehen. Diese Reaction ist seither mehrfach studirt worden und hat sogar technische Verwendung gefunden (Binitronaphtol aus α -Naphtylamin). Es schien uns von einigem Interesse, zu versuchen, ob bei Anwendung von nur einem Molekül Salpetersäure sich eventuell auch Mononitrophenole bilden würden. Es ist dies in der That der Fall beim Anilin, den beiden Toluidinen und dem α -Naphtylamin, mit welchen wir die Versuche angestellt haben. Mit Paratoluidin ist die Ausbeute sogar eine sehr gute, so dass man sich auf diesem Wege jedenfalls am schnellsten Mononitroparakresol darstellen kann. Wir haben in allen Fällen ungefähr auf die gleiche Weise gearbeitet, so dass wir uns begnügen werden beim Anilin genauere Angaben zu machen.

Ueberführung von Anilin in Mononitrophenol.

Man löst 93 g Anilin in 150—200 g Schwefelsäure von 66° Bé und 2 L Wasser, giebt zu der mit Eis gekühlten Lösung Natriumnitrit 69 g, lässt einige Zeit stehen, fügt dann hinzu Salpetersäure von 1.335 119 g (= 63 g Salpetersäure) und erhitzt am Rückfluss-

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 1.