

könne¹⁾. Es scheint mir, dass der Grund, weshalb es nicht gelingt, einen festen Körper über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, häufig nicht präcis genug hervorgehoben wird. Derselbe liegt darin, dass, wie bei Flüssigkeiten, so auch bei festen Körpern, einer jeden Temperatur eine bestimmte Dampftension entspricht, und umgekehrt einem gegebenen Druck eine bestimmte Temperatur entspricht, über welche der Körper nicht erhitzt werden kann. So wurden beim Quecksilberchlorid HgCl_2 , mit der Schmelzpunkttension von 420 mm, folgende correspondirende Drucke und Temperaturen gefunden: bei 20 mm 200°, bei 130 mm 240°, bei 250 mm 265°, bei 370 mm 270°. Ebenso für Jod, dessen Schmelzpunkttension gegen 90 mm beträgt: bei 20 mm 85°, bei 30 mm 90°, bei 75 mm 110°. Diese Zahlen sind nur angenäherte und sollen nur zeigen, dass jedem Drucke eine bestimmte Temperatur entspricht. Mithin können feste Körper bei niederen Drucken nicht einmal bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden, sondern nur bis zu der Temperatur, welche der gegebenen Dampfspannung entspricht.

224. V. v. Richter: Ueber die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol. Darstellung von Paranitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 24. April.)

In meiner früheren Mittheilung berichtete ich über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol²⁾. Die grosse Leichtigkeit, mit welcher nach der Reaction von Etard Aldehyde gebildet werden, liess es angezeigt sein, Versuche zur Darstellung von Ortho- und Paranitrobenzaldehyd aus den entsprechenden Nitrotoluolen anzustellen, da ein praktisches Verfahren zur Gewinnung dieser Körper ein grosses Interesse gewährt, indem bekanntlich der erstere Körper nach Baeyer und Drewsen zur Darstellung von Indigo, der Paranitrobenzaldehyd aber nach O. Fischer zur Gewinnung von Rosanilinen und namentlich von Hexamethylrosanilin geeignet ist.

Die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol ist schon von Etard untersucht worden; er erhielt aber hierbei ganz andere Resultate, als bei den homologen Benzolen.

Während die letzteren in Aldehyde umgewandelt werden, gewann Etard aus gewöhnlichem Nitrotoluol (dem Gemenge der Isomeren) nach

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1372.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1931.

einem etwas modificirten Verfahren einen Körper $C_7H_5(NO_2)O_2$, den er als ein Nitrotoluchinon auffasst¹⁾. In gleicher Weise erhielt er aus Nitrobenzol einen sehr ähnlichen Körper, den er für Nitrobenzochinon, $C_6H_5(NO_2)O_2$, hält.

Eine Wiederholung dieser Versuche ergab mir, dass man aus Paranitrotoluol durch Einwirkung von Chromylchlorid in der gewöhnlichen Weise leicht und in fast theoretischer Menge Paranitrobenzaldehyd gewinnt, so dass dies Verfahren zur technischen Darstellung dieses Körpers dienen kann. Ebenso entsteht aus Orthonitrotoluol, aber nur in geringer Menge, Orthonitrobenzaldehyd und Orthonitrobenzoësäure. Dagegen konnte in keiner Weise die Bildung von Nitrochinonen wahrgenommen werden, so dass die Existenz dieser Körper, welche nach den Angaben von Etard der Paranitrobenzoësäure ganz ähnlich sind, noch fraglich erscheint.

Darstellung von Paranitrobenzaldehyd.

Dieselbe geschieht am besten in folgender Weise. Man löst je 20 g Paranitrotoluol in 80—100 g Schwefelkohlenstoff, fügt 45 g Chromylchlorid hinzu und lässt einige Tage stehen. Bei Anwendung grösserer Mengen von Nitrotoluol muss man das Chromylchlorid allmählich in mehreren Portionen hinzufügen, da sonst eine sehr stürmische Reaction eintritt und die Masse verkohlt. Beim Stehen des Gemenges scheidet sich nach einiger Zeit die Verbindung von *p*-Nitrotoluol mit Chromylchlorid, $C_6H_4(NO_2) \cdot C_6H_5 \cdot 2CrO_2Cl_2$, als ein dunkelbraunes Pulver aus. Die Bildung desselben findet nur allmählich statt, wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nicht vollständig. Nach zweitägigem Stehen saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit etwas Schwefelkohlenstoff. Aus dem noch unveränderten Chromylchlorid enthaltenden Filtrat kann man durch längeres Stehenlassen und Erwärmen noch eine weitere Menge der Doppelverbindung gewinnen.

Der abgesaugte Niederschlag der Doppelverbindung wird in Wasser eingetragen, wobei er unter Bildung von Chromoxydsalz und Abscheidung von Paranitrobenzaldehyd umgesetzt wird. Letzterer wird durch Kochen mit Wasser vom Schwefelkohlenstoff befreit und dann aus Wasser umkrystallisirt oder mittelst Natriumbisulfidlösung gereinigt. Derselbe enthält geringe Mengen Paranitrobenzoësäure, von der er durch Digeriren mit Sodalösung befreit werden kann. Man gewinnt so 60—70 pCt. vom angewandten Paranitrotoluol an Paranitrobenzaldehyd.

Der so dargestellte Körper schmolz bei 107° und zeigte alle Eigenschaften des Paranitrobenzaldehyds. Mit Dimethylanilin gab er

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 22, 275.

ein Condensationsproduct, aus welchem nach O. Fischer durch Reduction und nachherige Oxydation Tetramethylrosanilin gewonnen wurde. Es wurden dann weiter Versuche zur Nitrirung desselben angestellt, um so den Dinitrobenzaldehyd, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CHO$ (1, 2, 4 — CHO in 1) und daraus eventuell Dinitroindigo zu gewinnen. Indessen findet durch rauchende Salpetersäure keine Nitrirung, sondern beim Erwärmen nur Oxydation zu Paranitrobenzoëssäure statt.

Auch durch Salpeterschwefelsäure oder ein Gemenge von Schwefelsäure mit Salpeter erfolgte beim Erwärmen auf 130° nur Oxydation zu Paranitrobenzoëssäure.

Ebenso gelang es nicht, den Dinitrobenzaldehyd aus Dinitrotoluol mittelst Chromylchlorid zu gewinnen, da hierbei keine Einwirkung stattfindet.

Ebenso wie Paranitrotoluol verbindet sich auch reines Orthonitrotoluol mit Chromylchlorid in ganz gleicher Weise zu einer dunkelbraunen Verbindung, welche jedoch beim Behandeln mit Wasser grösstentheils wieder in ihre Componenten gespalten wird. Die wässrige Lösung enthält neben Chromsäure auch etwas Chromoxydsalz. Durch Fällen mit Sodalösung, Concentriren des Filtrates und Versetzen mit Salzsäure wird aus derselben eine Säure abgeschieden, die sich durch den Schmelzpunkt von 145° und den intensiv süssen Geschmack als Orthonitrobenzoëssäure charakterisirt. Das in Wasser unlösliche Oel besteht grösstentheils aus regenerirtem Orthonitrotoluol, enthält aber auch etwas Orthonitrobenzaldehyd, das an der Indigoreaction erkannt wurde und auch mittelst Natriumbisulfitlösung abgeschieden werden konnte.

Vielfach modificirte Versuche ergaben stets nur eine geringe Ausbeute an Orthonitrobenzaldehyd.

Wie schon erwähnt, hat Etard aus Nitrotoluol durch Einwirkung von Chromylchlorid bei einer Temperatur von $150-170^{\circ}$ einen Körper $C_8H_7(NO_2)O_2$ erhalten, der bei 237° schmilzt, sich leicht in Alkalien löst und den er für ein Nitrotoluchinon hält. Bei einer Wiederholung dieses Versuches mit reinem Paranitrotoluol konnte ich nur Paranitrobenzoëssäure gewinnen, welche dieselbe Zusammensetzung und ganz ähnliche Eigenschaften besitzt. Dagegen konnte ich aus reinem Nitrobenzol keinen analogen Körper erhalten, während Etard ein bei 232° schmelzendes, in Alkalien lösliches Nitrochinon enthielt. Es wäre daher sehr erwünscht, wenn Herr Etard nähere Angaben über die Darstellung seiner Nitrochinone und ihre unterscheidenden Eigenschaften machen würde.