

416. C. Haeussermann und Fr. Grell: Zur Kenntniss der Dinitrotoluole.

(Eingegangen am 30. Juli).

Beilstein und Kuhlberg¹⁾ haben bereits vor einer langen Reihe von Jahren das *m*-Nitrotoluol der gemässigten Einwirkung der concentrirten Salpetersäure unterworfen und dabei ein von ihnen als γ bezeichnetes Dinitrotoluol vom Schmp. 60° erhalten. Wiewohl ernstliche Zweifel darüber, dass diesem Körper die ihm später von Beilstein²⁾ zugeschriebene Constitution $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4$ zukommt, kaum bestehen, so steht doch zur Zeit der directe Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung noch aus.

Wir haben nun das Product der Einwirkung der Salpetersäure (und Salpeterschwefelsäure) auf das *m*-Nitrotoluol aufs Neue untersucht zu sollen geglaubt, weil wir es für unwahrscheinlich hielten, dass dasselbe einheitlicher Natur ist, wie man nach den Mittheilungen von Beilstein und Kuhlberg annehmen muss.

Unsere Versuche haben nun zunächst ergeben, dass durch Einwirkung von Salpetersäure $d = 1.5$ oder von Salpeterschwefelsäure³⁾ auf *m*-Nitrotoluol bei einer 95° nicht übersteigenden Temperatur ein Gemenge von Nitrokörpern entsteht, welches sich durch Destillation mit Wasserdampf in ein leichter flüchtiges Oel und in schwerer flüchtige, in heissem Wasser etwas lösliche Nadeln trennen lässt.

Die letzteren schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff bei 61° und liefern beim Erhitzen mit Salpetersäure $d = 1.5$ auf 140° oder beim Kochen mit Chromsäuregemisch die bereits von Claus und Halberstadt⁴⁾ durch Nitriren der *p*-Nitrobenzoësäure erhaltene *m-p*-Dinitrobenzoësäure vom Schmp. 163—164°. Auch stimmen die physikalischen Eigenschaften der Nadeln mit denjenigen des 1.3.4-Dinitrotoluols überein, welches wir zum Zweck des Vergleichs aus dem *m*-Nitro-*p*-Toluidin⁵⁾ durch Austausch der Amido- gegen die Nitrogruppe mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction⁶⁾ dargestellt und weiterhin gleichfalls in die *m-p*-Dinitrobenzoësäure übergeführt haben. Hierdurch ist in einwurfs-

1) Ann. d. Chem. 155, 25.

2) Handb. d. organ. Chem. II. Aufl. 2, 68, III. Aufl. 2, 93.

3) Auf 100 Gew.-Th. des Nitrokörpers wurde eine Mischung von 75 Gewichtsth. Salpetersäure $d = 1.5$ mit 150 Gewichtsth. Schwefelsäure $d = 1.84$ verwendet.

4) Diese Berichte 13, 815. Der etwas höhere Schmelzpunkt unserer Säure erklärt sich durch den höheren Reinheitsgrad.

5) Zur Gewinnung dieses Körpers bedienen wir uns des von Gattermann, Diese Berichte 18, 1482 angegebenen Verfahrens.

6) Diese Berichte 20, 1494.

freier Weise festgestellt, dass das γ -Dinitrotoluol in der That die einzelnen Gruppen in der von Beilstein vermutheten Anordnung enthält.

Das mit den Wasserdämpfen zuerst überdestillirte Oel, dessen Menge diejenige der Nadeln erheblich übersteigt, blieb auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und liess sich durch Lösungsmittel nicht in seine Componenten zerlegen. Dagegen lieferte es beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 140° oder beim Kochen mit Chromsäuregemisch zwei in Form ihrer Baryumsalze trennbare Dinitrobenzoësauren, von welchen die eine bei 164 — 165° , die andere bei 203° schmilzt. Auf Grund dieses Ergebnisses halten wir uns für berechtigt, das Oel als ein Gemenge von 1.3.4- mit 1.3.5-Dinitrotoluol (Schmp. 92°) anzusprechen und somit die gleichzeitige Bildung beider Isomeren beim Nitriren des *m*-Nitrotoluols unter den angegebenen Bedingungen für erwiesen zu betrachten.

Hiermit steht, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, die flüssige Beschaffenheit des Materials keineswegs im Widerspruch. Schmilzt man nämlich reines 1.3.5- mit reinem 1.3.4-Dinitrotoluol unter Wasser im Verhältniss von 2 : 5, 1 : 5, 1 : 1, 2 : 1 zusammen, so erhält man Gemenge, von welchen das erstgenannte wenigstens bei Sommertemperatur lange Zeit flüssig bleibt, während die übrigen sich zwischen 42 — 72° vollkommen verflüssigen.

Die Erscheinung, dass geringe Mengen eines Isomeren den Erweichungspunkt sehr erheblich herabzusetzen vermögen, zeigt sich auch in hohem Grade bei den Gemengen von 1.2.4- mit 1.2.6-Dinitrotoluol. Die Mischungen beider Isomeren in den oben angegebenen Verhältnissen beginnen bereits bei 36° resp. 42 , 38 und 45° theilweise flüssig zu werden und sind bei einer nur ca. 6 — 15° höher liegenden Temperatur vollkommen geschmolzen. Eine Trennung derartiger Gemenge in die Einzelbestandtheile gelingt in der Regel nicht; insbesondere lässt sich aus dem Product der Nitrirung des *o*-Nitrotoluols nur ein kleiner Theil des in überwiegender Menge gebildeten 1.2.4-Dinitrotoluols als solches isoliren¹⁾. Die Abscheidung von 1.2.6-Dinitrotoluol ist uns überhaupt nur ein einziges Mal geglückt, als wir grosse Mengen des von dem technischen Dinitrotoluol abgepressten, flüssigen und wieder erstarrten Productes durch lange fortgesetztes Umkrystallisiren aus Benzol aufzuarbeiten versuchten.

¹⁾ Durch Lösen des entsäuerten und getrockneten Rohproducts in dem gleichen Gewicht Benzol und Ausfällen mit einem der Lösung gleichen Volumen Petrolbenzin $d = 0.712$ bei 16 — 18° . Das zunächst ausfallende Oel verwandelt sich beim Umrühren nach kurzer Zeit in weisse Nadelchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 71 — 71.5° schmelzen.