

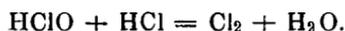
Nach Williamson¹⁾ findet jedoch diese Reaction in der Wärme, nur je nachdem die unterchlorige Säure in Chlorsäure übergeht, statt. Möglicherweise ist auch letztere Annahme bei der photochemischen Reaction die wahrscheinlichere. Es ist anzunehmen, dass die sich zuerst bildende unterchlorige Säure theilweise, je nach dem Entstehen von Chlorsäure, zersetzt wird nach der Gleichung:



welche mit dem zuerst beigemengten Kaliumchlorid freie Salzsäure und Kaliumchlorat ergeben:



Diese frei gewordene Salzsäure ergibt mit der sich neu bildenden unterchlorigen Säure Chlor und Wasser.



Die Menge des freien Chlors hängt augenscheinlich von der relativen Leichtigkeit ab, mit welcher sich das Chlorsalz zersetzt, diese wird bei vorhandenem Chlorlithium grösser sein, als in Gegenwart von Chlornatrium und geringer in Gegenwart von letzterem, als bei Chlormagnesium, d. h. die Menge des Chlors nimmt mit der Zunahme des Atomgewichtes des beigemengten Metalls derselben Gruppe ab und wird bei Uebergang zur nächsten Gruppe der Metalle grösser, was sich durch die ausgeführten Bestimmungen klar herausgestellt hat.

509. Fr. Grell: Zur Kenntniss der Dinitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 17. October.)

Von den 5 bereits seit längerer Zeit bekannten Dinitrobenzoësäuren ist eine, die 2.5 Säure, bisher nur durch Nitriren der *o*-Nitrobenzoësäure gewonnen worden, während die sechste, die 2.3 Säure, überhaupt nicht beschrieben wurde.

Im weiteren Verfolg einer früheren Arbeit²⁾ habe ich nun die genannten Säuren auch durch Oxydation der entsprechenden Dinitrotoluole mittels Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei 140—150° hergestellt, und ich theile in Bezug auf die 2.3-Dinitrobenzoësäure mit, dass dieser Körper weisse, bei 201° schmelzende Kryställchen darstellt, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwerer in Wasser und sehr schwer in Benzol lösen. Die Stickstoffbestimmung ergab 13.25 pCt. N, berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{COOH} = 13.21$ pCt.

¹⁾ Ballard sagt nichts von der Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht (Ann. d. Chem. 14, 167 und 298).

²⁾ Diese Berichte 27, 2209.

Das durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat erhaltene Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und enthält im lufttrocknen Zustand 4 Mol. Wasser, welche erst bei 135—140° vollständig entweichen. (Verlust = 10.92 pCt. berechnet für $[C_6H_3(NO_2)_2COO]_2Ba + 4H_2O = 11.41$ pCt.) Das wasserfreie Salz ergab 24.73 pCt. Ba, berechnet 24.51 pCt.

Was die zur Gewinnung des 2.5- und des 2.3-Dinitrotoluols benutzten Verfahren betrifft, so stellte ich das 2.5-Dinitrotoluol von dem 5-Nitro-*o*-Toluidin ¹⁾ ausgehend her, indem ich die Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen Methode durch die Nitrogruppe ersetzte ²⁾. Den Schmelzpunkt des so erhaltenen und durch Umkrystallisiren aus Ligroin und Alkohol gereinigten Präparates fand ich in Uebereinstimmung mit den Angaben Rozanski's ³⁾ bei 52.5°. Durch Erhitzen mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr gewann ich in verhältnissmässig guter Ausbeute eine Säure, welche nach der Reinigung durch das Baryumsalz hindurch alle Eigenschaften der Griess'schen Dinitrobenzoesäure zeigte.

Auch für die Gewinnung des 2.3-Dinitrotoluols, welches bis jetzt nur in sehr geringer Menge von Rozanski ⁴⁾ auf anderem Wege erhalten worden war, erwies sich die Sandmeyer'sche Methode brauchbar, indem das von Lellmann und Würthner ⁵⁾ aus den Nitrirungsproducten des *o*-Acettoluids zuerst isolirte 3-Nitro-*o*-Toluidin beim Behandeln mit salpetriger Säure und Kupferoxydul neben geringen Mengen von harzigen Nebenproducten und Nitrokresolen bei 63° schmelzende, farblose Nadelchen lieferte, welche 15.76 pCt. N (berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2CH_3 = 15.39$ pCt.) enthielten und alle Eigenschaften eines Nitrokohlenwasserstoffes zeigten. Dieses Product diente als Ausgangsmaterial für die eingangs erwähnte 2.3-Dinitrobenzoesäure.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 158, 345.

²⁾ Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens verweise ich auf meine Dissertation: Beiträge zur Kenntniss der Dinitrotoluole, Tübingen 1895.

³⁾ Diese Berichte 22, 2679, siehe auch Nietzki und Guitermann, ibid. 21, 433.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 2681.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 228, 240.