

Monoxyd, welches unter den bisher untersuchten Vanadinverbindungen die größte Suszeptibilität besitzt, hat auch die höchste Magnetonzahl (14). Die Magnetonzahl des Pentoxydes (3) ist die kleinste, welche bisher an festen paramagnetischen Verbindungen gefunden wurde. Die Magnetonenzahlen der Vanadinverbindungen sind überhaupt kleiner als diejenigen der bisher untersuchten Chrom- und Manganverbindungen<sup>1)</sup> und besonders der Eisensalze, und es ist daher wahrscheinlich, daß die Magnetonenzahlen von Verbindungen der hier in Betracht kommenden Metalle der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems (vom Atomgewicht 56 bis zum Atomgewicht 48.1) mit sinkendem Atomgewicht immer kleiner werden. Mit dem links vom Vanadium stehenden Titan bzw. dessen Verbindungen, deren magnetochemische Untersuchung wir jetzt in Angriff genommen haben, wird wohl das Minimum erreicht sein, da das darauf folgende Scandium — wenigstens als Oxyd — diamagnetisch ist.

Straßburg, im Januar 1912.

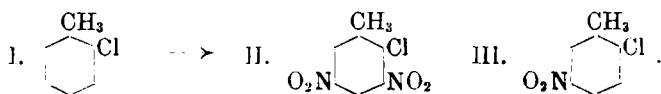
### 33. W. Borsche und A. Fiedler:

#### Über 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

Nach Nietzki und Rehe<sup>2)</sup> soll *o*-Chlor-toluol (I) bei energischem Nitrieren im wesentlichen 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol (II) vom Schmp. 45° liefern:



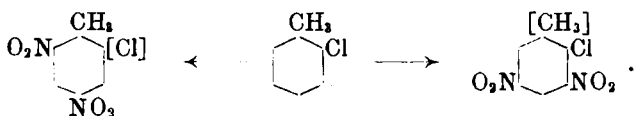
Diese Angabe schien uns in zweifacher Beziehung auffallend — einmal, weil danach 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol bei fast derselben Temperatur schmelzen würde wie die 5-Mononitroverbindung (III), die sich bei 44° verflüssigt<sup>3)</sup>, und zweitens, weil beim Nitrieren von *o*-Chlortoluol nach sonstigen Erfahrungen kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern ein Gemisch verschiedener Isomere zu erwarten ist; denn sowohl .CH<sub>3</sub> wie .Cl dirigieren Nitrogruppen, die nach ihnen

<sup>1)</sup> Die bisher im festen Zustande untersuchten Chromverbindungen enthalten 20 Magnetonen, die Manganoxyde 15—29 Magnetonen.

<sup>2)</sup> B. **25**, 3005 [1892].

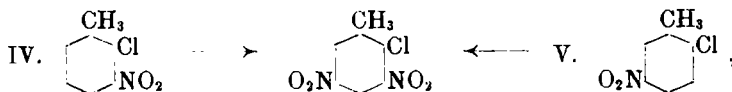
<sup>3)</sup> Goldschmidt und Hönig, B. **20**, 200 [1887].

an den Benzolkern treten, in *ortho*- oder *para*-Stellung, wirken also im vorliegenden Fall einander entgegen:



Wir haben deshalb, mit der Weiterführung früherer Untersuchungen über die aromatischen Polynitro-halogen-verbindungen<sup>1)</sup> beschäftigt, bereits vor Jahresfrist die Angaben von Nietzki und Rehe nachgeprüft und sind dabei zu demselben Ergebnis gekommen wie kürzlich F. Ullmann und Shrirang M. Sané<sup>2)</sup>. Wir fanden, daß *o*-Chlortoluol, genau nach Nietzki's und Rehe's Vorschrift nitriert, nur wenig 3,5-Dinitroverbindung ergibt — deren Isolierung zudem durch die übrigen Produkte der Reaktion sehr erschwert wird, — und daß diese in reinem Zustande nicht bei 45°, sondern bei 63–64° schmilzt.

Viel glatter als aus *o*-Chlortoluol direkt gewinnt man 2-Chlor-3,5-dinitrotoluol durch nochmaliges Nitrieren von 3- oder 5-Mounitro-2-chlortoluol (IV bzw. V):



da in diesem Fall der dirigierende Einfluß des Cl durch die bereits vorhandene, im gleichen Sinne wirksame Nitrogruppe verstärkt wird. Wir haben uns so reines 2-Chlor-3,5-dinitrotoluol ziemlich leicht in größerer Menge verschaffen können. Über seine Umsetzung mit Na-Malonester und Na-Acetessigester möchten wir aber erst nach Abschluß unserer Versuche, die sich auch auf 2,4-Dinitro-5-chlortoluol und 3,5-Dinitro-4-chlortoluol<sup>3)</sup> erstrecken, berichten.

### Experimentelles.

#### 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol aus *o*-Chlor-toluol<sup>4)</sup>.

20 g reines *o*-Chlortoluol wurden in einer Mischung von 60 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) und 180 g Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, erkalten gelassen und in Eiswasser eingetragen. Dabei fiel ein schweres, gelbliches Öl aus, das

<sup>1)</sup> s. B. 42, 601, 1309 [1909]; A. 379, 152 [1910].

<sup>2)</sup> B. 44, 3730 [1911].

<sup>3)</sup> Reines 3,5-Dinitro-4-chlortoluol schmilzt bei 116–117° und nicht, wie Hönig (B. 20, 2490 [1887]) ergibt, bei 48°.

<sup>4)</sup> cf. Nietzki und Rehe, l. c.

am nächsten Tage noch vollkommen flüssig, nach dreitägigem Stehen aber zum Teil erstarrt war. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch scharfes Absaugen und Abpressen auf Ton möglichst vom Öl befreit; Ausbeute 6—7 g. Eine Probe davon lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol neben anderen Substanzen derbe, gelbliche Täfelchen von rhombischem Umriß (Schmp. 55—60°, noch nicht ganz reines 3.5-Dinitro-2-chlortoluol) und lange, bei 103° schmelzende Nadeln. Der Rest (4 g) wurde in alkoholischer Lösung mit Anilin und Natriumacetat erhitzt; er ergab nur etwa 2 g = 40% der Theorie an dem bereits von Nietzki und Rehe dargestellten 2-Methyl-4.6-dinitro-diphenylamin.

3-Nitro-2-chlor-toluol und 5-Nitro-2-chlor-toluol  
aus Acet-*o*-toluidid.

20 g Acet-*o*-toluidid wurden in kleinen Portionen in 85 ccm eisgekühlte Salpetersäure (spez. Gew. 1.52), die mit 25 ccm Eisessig verdünnt waren, eingetragen, 1 Stunde sich selbst überlassen und dann durch Einrühren in Eiswasser ausgefällt. Der Niederschlag wurde ohne weitere Reinigung nach Reverdin und Crépieux durch Kochen mit Salzsäure verseift und das entstandene Gemisch von 3- und 5-Nitro-*o*-toluidin durch Destillation mit Wasserdampf zerlegt<sup>1)</sup>. Beide Isomere lassen sich nach der Ullmannschen Vorschrift für die Darstellung von *o*-Chlornitrobenzol aus *o*-Nitroanilin<sup>2)</sup> unschwer in die zugehörigen Nitro-*o*-chlortoluole verwandeln<sup>3)</sup>.

3.5-Dinitro-2-chlor-toluol aus 3-Nitro-2-chlor-toluol.

5 g 3-Nitro-2-chlortoluol wurden unter Kühlung in 7.5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) + 7.5 ccm Schwefelsäure getropft und 2 Stunden damit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Aufgießen auf Eis schied sich das Reaktionsprodukt als schweres Öl ab, es war aber nach einigen Stunden fast vollkommen fest geworden. Es wurde scharf abgesaugt, gut mit Eiswasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. So resultierten derbe, gelbliche Rhomben, die bei 63—64° schmolzen und sich bei der Analyse als reines Dinitrochlortoluol erwiesen.

0.2022 g Sbst.: 0.2882 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 38.79, H 2.33.

Gef. » 38.87, » 2.70.

<sup>1)</sup> B. 33, 2498 [1899].

<sup>2)</sup> B. 29, 1878 [1895].

<sup>3)</sup> Über 3-Nitro-2-chlortoluol s. Holleman, C. 1909, I, 354; über 5-Nitro-2-chlortoluol: Goldschmidt und Hönig, loc. cit.

Bei der Umsetzung mit Anilin ergaben 2 g davon ca. 2.4 g Diphenylaminderivat = 95% der theoretischen Ausbeute.

3.5-Dinitro-2-chlor-toluol aus 5-Nitro-2-chlor-toluol.

3 g reines 5-Nitro-2-chlortoluol vom Schmp. 44° wurden unter den gleichen Bedingungen wie die 3-Nitroverbindung nitriert. Das Reaktionsprodukt erstarrte beim Ausfällen durch Eiswasser fast sofort und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 63—64° des reinen 3.5-Dinitro-2-chlortoluols.

Für die präparative Beschaffung größerer Mengen von 3.5-Dinitro-2-chlortoluol ist es natürlich nicht nötig, die beiden Nitro-*o*-chlortoluole bzw. Nitro-*o*-toluidine zu trennen. Wir verfahren nach Abschluß der eben beschriebenen Vorversuche vielmehr so, daß wir das rohe Acetyl-nitro-*o*-toluidin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierter Säure + 3 Vol. Wasser) kochten, bis es sich vollkommen gelöst hatte<sup>1)</sup>, filtrierten und nach dem Erkalten das Gemisch der beiden Nitro-*o*-toluidine durch Ammoniak ausfällten. Es lieferte etwa 70% der Theorie an Nitro-*o*-chlortoluol, das in derselben Weise wie die reinen Verbindungen auf das Dinitroprodukt weiter verarbeitet wurde.

#### 34. R. Stollé: Über die Darstellung und Reaktionen von Azo-acyl-Verbindungen.

(Nach Versuchen von J. Mampel<sup>2)</sup>, J. Holzapfel<sup>3)</sup> und K. C. Leverkus<sup>4)</sup>).

(Eingegangen am 11. Januar 1912.)

Während J. Thiele<sup>5)</sup> Hydrazo-dicarbonamid mittels einer schwefelsauren Lösung von Kalium-pyrochromat zu Azo-dicarbonamid oxydierte, Curtius und Heidenreich<sup>6)</sup> Hydrazi-dicarbonester durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in Azo-

<sup>1)</sup> Bei einigen Ansätzen blieb dabei ein nicht sehr beträchtlicher, unlöslicher Rückstand, der aus Eisessig in gelben Nadelchen vom Schmp. 212° krystallisierte und sich als das bereits bekannte 2-Amido-3.5-dinitro-toluol erwies.

<sup>2)</sup> »Über die Gewinnung von Azoverbindungen aus sekundären Hydraziden.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1907.

<sup>3)</sup> »Über die Darstellung und Reaktionen von Azoacylverbindungen.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1909.

<sup>4)</sup> »Über die Gewinnung von Azoverbindungen aus sekundären Hydraziden.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1909.

<sup>5)</sup> A. 271, 129 [1892]. <sup>6)</sup> B. 27, 773 [1894]; J. pr. [2] 52, 478 [1895].