

103. W. Will: Beitrag zur Kenntnis der Nitroverbindungen aus Toluol und Benzol.

[Mitteilung aus der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen zu Neubabelsberg.]

(Eingegangen am 16. Februar 1914.)

Einer der wesentlichsten Fortschritte in der Entwicklung des Sprengwesens der neueren Zeit ist verknüpft mit der Einführung von Sprengstoffen, welche bei großer Brisanz in der Handhabung sehr viel größere Sicherheit bieten als die alte Schwarzpulvermischung oder die Nobelschen Nitroglycerin-Sprengstoffe. Eingeleitet wurde die allgemeinere Verwendung dieser neuen Sprengkörper durch die Einführung der Pikrinsäure, in erster Linie in die militärische Sprengtechnik. Bald aber ist dieser Sprengstoff durch andre aromatische Nitroverbindungen verdrängt worden, von welchen vor andren das Trinitro-toluol den Markt erobert hat. Diese Verbindung hat vor der Pikrinsäure im Hinblick auf die sprengtechnische Verwertung große Vorzüge. Sie liegen in der noch größeren Unempfindlichkeit, dem Umstand, daß die Verbindung neutral ist, somit nicht, wie die Pikrinsäure, die Neigung zur Bildung gefährlicher Salze aufweist, daß sie nicht wasserlöslich ist, einen zum Gießen von Sprengladungen günstigen, nicht zu hohen Schmelzpunkt hat, sich in geeigneter hoher Dichte in Sprengladungen einpressen läßt, eine geringere Vergiftungsgefahr bietet, und daß sie sich ferner aus einem in mehr als ausreichender Menge vorhandenen Rohmaterial verhältnismäßig billig herstellen läßt.

Die Bestrebungen, betreffend die Einführung von Trinitrotoluol für Sprengzwecke, gehen in Deutschland zurück bis in den Anfang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts¹⁾. Eine umfangreichere Produktion hat sich aber erst Anfang dieses Jahrhunderts mit der Aufnahme der Fabrikation durch die Carbonit-Fabrik in Schlebusch entwickelt. Es stellte sich heraus, daß der Sprengstoff nicht nur für militärische Zwecke, sondern auch in weitem Umfang für die übrige Sprengstoff-Industrie hervorragend verwertbar ist, so z. B. für die Herstellung handhabungssicherer Ammoniaksalpeter-Sprengstoffe, für welche die Pikrinsäure nicht brauchbar ist. Bald ergab sich, daß auch die Neben- und Zwischenprodukte der Trinitrotoluol-Fabrikation, zumal auch solche, welche neben gewissen, in der Farbstofftechnik verwertbaren, nitrierten Toluolen als Abfallprodukte erhalten wurden, eine sehr nützliche Verwertung als Sprengstoffzusatz finden konnten, und so hat sich denn die Trinitrotoluol-Fabrikation im letzten Jahrzehnt

¹⁾ vgl. Häussermann, Z. a. Ch. 1891, 508.

außerordentlich entwickelt. Heute beläuft sich die Menge des für Sprengzwecke gefertigten Trinitrotoluols und Dinitrotoluols auf viele Tausende von Tonnen im Jahre allein in Deutschland.

Der Gang der Fabrikation ist etwa der folgende¹⁾:

Man geht in der Sprengstoff-Fabrikation aus entweder von reinem Toluol oder auch dem Mononitrotoluol-Gemisch, wie es auch außerhalb der Sprengstoffwerke hergestellt wird, in den Fabriken, welche sich mit der Fertigung der Ausgangsstoffe für die Farbstofftechnik beschäftigen, oder schließlich aus dem Dinitrotropföl, einem Produkt, das bei der Herstellung des reinen *o,p*-Dinitrotoluols (aus dem bei Nitrierung des Mononitrotoluols gewonnenen Roh-Dinitrotoluol) abfällt.

Die Nitrierung erfolgt in gußeisernen Nitrierapparaten mit innerem Kühler und Außenmantel versehen, der Erwärmung mit Dampf und erforderlichenfalls auch Kühlung ermöglicht. Das Toluol oder Mononitrotoluol wird mit einer Mischsäure (30—35% Salpetersäure 40° B.) zu Dinitro-toluol nitriert. Das Dinitrotoluol wird flüssig von der Säure getrennt und mit konzentrierter Mischsäure, also 48er Salpetersäure und Oleum, völlig nitriert. Zuweilen wird der Prozeß auch in einer Operation unter anfänglicher Kühlung und späterer Erwärmung auf 120—130° durchgeführt.

Noch einfacher ist die Nitrierung aus dem Dinitrotropföl, das geschmolzen in den Nitrierapparat eingeführt und unter Beimengung der entsprechenden Mischsäure unter vorsichtigem Erwärmen fertig nitriert wird. Das Trinitro-toluol trennt man vor dem Waschen mit Wasser aus der fertig nitrierten Charge in der Regel noch heiß, also noch flüssig, von der Abfallsäure. Das saure Trinitrotoluol geht in große, mit Blei ausgeschlagene Waschbottiche zum Waschen mit durch Wasserdampf erwärmtem Wasser, die Säure in Kühlkästen, um vor der Denitrierung etwa gelöstes Trinitrotoluol noch absitzen zu lassen. Das unter Zusatz von etwas Natriumbicarbonat neutralisierte Trinitrotoluol wird mit Alkohol oder andren Lösungsmitteln umkrystallisiert, der Krystallbrei abgenutscht, aus den Mutterlaugen der Alkohol abdestilliert (oder rektifiziert). Die vom Alkohol befreiten Mutterlaugen werden nochmals nitriert oder schließlich als sogenanntes flüssiges Trinitrotoluol weiter verwandt.

Dieser Überblick über die Fabrikation zeigt, daß es sich hier um einfache Methoden mit Hilfe einer in der Großtechnik schon vielfach angewandten und seit langer Zeit erprobten Apparatur handelt. Man war wohl berechtigt, das Fabrikationsverfahren als ein im Verhältnis

¹⁾ Vergl. Rudeloff, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1907, S. 4; Vender, ebenda 1910, S. 156; Vasquez, ebenda 1911, S. 301; Langenscheidt, ebenda 1912, S. 426.

zu anderweiten Sprengstoff-Betrieben ungefährliches anzusehen, zumal wenn man berücksichtigt, daß die Handhabungssicherheit des Trinitrotoluols, wie die der bekannten Zwischenprodukte, auch im Hinblick auf etwaige mechanische Beeinflussung vielfach geprüft und festgestellt war, daß einfache Zündung nicht genügt, um diese Verbindungen zur Explosion zu bringen. Dementsprechend sind die Vorschriften, durch welche berufsgenossenschaftlich¹⁾ und seitens der staatlichen Aufsichtsbehörden²⁾ der Betrieb der Trinitrotoluol-Fabrikation geregelt wird, lange nicht so weitgehend in den Anforderungen der Schutzmaßregeln gegen Explosionsgefahr wie bei andren Sprengstoff-Fabriken. Man hat sich bei Ausschluß von sprengkräftigen Initialzündungen mit Sicherheitsmaßregeln begnügt, welche hauptsächlich nur die Brandgefahr ins Auge fassen.

Es sind allerdings seit dem etwa 10-jährigen Zeitraum der Entwicklung der Trinitrotoluol-Industrie eine Reihe von Unfällen bekannt geworden (7 Brandunfälle), aber, abgesehen von einer einzigen, ihrer Ursache nach in keiner Weise geklärten Explosion des Inhalts eines Fasses mit fertiger, reiner Trinitrotoluol-Ware, ist ein Betriebsunfall, bei dem Detonation oder Explosion des Sprengstoffes stattgefunden hätte, nicht bekannt geworden.

Das Material der Unfallstatistik zeigt aber auch, daß man bei Erörterung der Gefahrsfragen nicht nur die Eigenschaften des Trinitrotoluols oder der Ausgangsprodukte, ihr Verhalten gegen Stoß, Schlag oder Zündung in Betracht zu ziehen hat, sondern auch neben der Möglichkeit einer unzulässigen Temperaturerhöhung, welche bei der Hauptreaktion beim Nitrierprozeß eintreten kann, oder eventl. leichte Entzündlichkeit der bei der Krystallisation verwandten Lösungsmittel auch eine Reihe nebenherlaufender andrer chemischer Reaktionen im Auge behalten muß. So scheint in einzelnen Fällen die konzentrierte Nitriersäure Anlaß zu Oxydationen und Bränden und andererseits die alkalischen Reagenzien, welche im Reinigungsprozeß verwandt wurden, Anlaß zu gefahrbringenden Umsetzungen gegeben zu haben.

Um solche Verhältnisse näher zu klären und die Tragweite der aus den Reinigungsprozessen sich etwa ergebenden Gefahren richtig

¹⁾ Unfallverhütungsvorschriften für Trinitrotoluol-Fabriken der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, gültig vom 1. Januar 1912. K. Heymanns Verlag, Berlin.

²⁾ Vergl. auch Anleitung zu Vorschriften für die Anlage und Betrieb von Pikrinsäure-Fabriken H. M. Bl. 349 vom 24. Oktober 1903. — Vergl. auch Grundzüge für Einrichtung und Betrieb von Anlagen, in denen gesundheitsschädliche Nitro- oder Amido-Verbindungen hergestellt werden, vom 21. Oktober 1911. H. M. Bl. 495.

beurteilen zu können, erschien es uns geboten, die chemischen Eigenschaften der nitrierten Toluole nochmals eingehend zu studieren. Zu diesem Zwecke sind nicht nur den verschiedenen Stadien der Großfabrikation entstammende Produkte analysiert worden, sondern auch in unserem Laboratorium zahlreiche Nitrierungen unter möglichst wechselnden Verhältnissen durchgeführt und die reinen Trinitrotoluole wie auch die Zwischenprodukte eingehend studiert worden. Über die Resultate dieser umfangreichen Untersuchungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Hier möchte ich aber einige Beobachtungen mitteilen, die gelegentlich dieser Arbeiten gemacht worden sind, und einiges wissenschaftliche Interesse beanspruchen dürften.

Von den sechs, unseren Anschauungen nach möglichen Trinitrotoluolen sind drei bekannt:

1. das Produkt, aus welchem das reine Trinitrotoluol des Handels besteht, das bei 80.6° schmelzende, sogenannte α -Trinitrotoluol, das bei der völligen Nitrierung des Toluols in bei weitem überwiegender Menge entsteht,

2. das bei 112° schmelzende β -Trinitrotoluol, und

3. das bei 104° schmelzende γ -Trinitrotoluol.

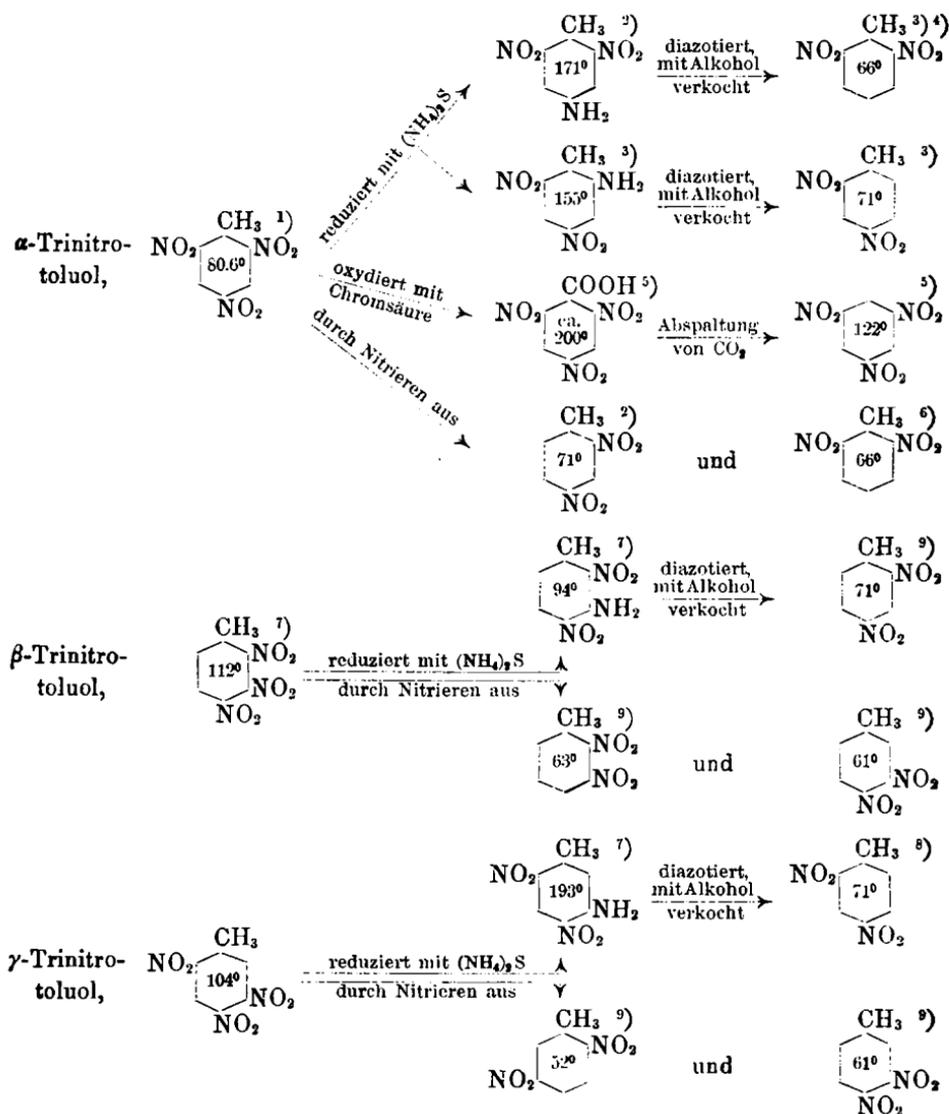
Letztere beiden Substanzen lassen sich am zweckmäßigsten durch direkte Nitrierung des *m*-Nitrotoluols gewinnen. Sie bilden sich auch, aber nur in ganz untergeordneter Menge, zu ganz wenigen Prozenten der Ausbeute in der Trinitrotoluol-Fabrikation. Immerhin hat die genauere Kenntnis dieser Produkte auch ein technisches Interesse. Es ist möglich, daß sie sich unter gewissen besonderen Umständen irgendwo im Fabrikationsbetrieb anreichern. Tatsächlich wurde auch gefunden, daß zuweilen in Mutterlaugen erheblichere Mengen eines dieser Isomeren sich angesammelt und abgeschieden hatten.

Andre isomere Trinitrotoluole als diese drei bekannten, konnten weder in den Produkten der technischen Gewinnung des Trinitrotoluols trotz sorgfältigster Nachforschung aufgefunden werden, noch ist es uns bei umfangreichen Versuchen, über welche, wie erwähnt, an anderer Stelle berichtet wird, gelungen, bei mannigfaltiger Modifikation der Nitrierung, also Änderung der Konzentration der Gemische, Nitrierung unter starker Abkühlung, wie auch Anwendung möglichst hoher Temperaturen, Benutzung von Katalysatoren wie Jod, Platin, Vanadinchlorid, Ruthenium usw., irgend neue Trinitrotoluole zu erzielen.

Wird die Einwirkung der Nitrierung durch Temperaturerhöhung, Druck oder Zeitdauer gesteigert, so erfolgt entweder Oxydation zu Trinitrobenzoesäure oder vollständige Auflösung des Benzolkerns

Tabelle I.

Nachweis der Konstitution der drei Trinitrotoluole.



Die Ziffern in den Formeln geben die Schmelzpunkte an.

1) Wilbrand, A. 128, 178.

2) Tiemann, B. 3, 217 [1870].

3) Holleman und Boeseken, C. 1898, I, 375.

4) Stadel und Becker, A. 217, 205; 225, 384.

5) D. R.-P. Griesheim: 77559, 77358.

6) Häussermann, Z. Ang. 4, 661.

7) Hepp, A. 215, 364.

8) Stadel und Kolb, A. 259, 220.

9) Eigene Versuche.

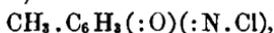
und Bildung von Tetranitro-methan. Derartige Umsetzungen kommen auch im Großbetriebe vor. Es ist bekannt, daß zuweilen im Fabrikbetriebe der intensive Geruch des Tetranitromethans auftritt; die Bildung der Nitro-benzoesäuren hat man aber meines Wissens hier noch nicht beobachtet. Das ist verständlich, da sie leicht wasserlöslich sind und sonach beim Waschprozeß in Lösung gehen. Immerhin sollte man die Möglichkeit ihrer Bildung im Hinblick auf gewisse Gefahren, die ihre Salze bieten könnten, im Auge behalten.

Zunächst möchte ich hier einiges Material zu der Frage der Konstitution der drei isomeren Trinitrotoluole vorlegen, wie es in Tabelle I (S. 708) zusammengefaßt ist.

Die Konstitution des bei 80.6° schmelzenden α -Trinitro-toluols ist durch eine Reihe von Beziehungen zu Dinitrotoluolen bekannter Konstitution festgelegt. Man hat das α -Trinitrotoluol mit Schwefelammonium reduziert, dabei sind nach Versuchen von Holleman¹⁾, Tiemann²⁾, neben einander zwei Dinitro-toluidine erhalten worden, nämlich: das bei 171° schmelzende *p*- und das bei 155° schmelzende *o*-Dinitro-toluidin, von denen das erstere bei der Diazotierung und Verkochung mit Alkohol, das bei 66° schmelzende 1.2.6-Dinitro-toluol, das letztere bei der gleichen Behandlung das bei 71° schmelzende 1.2.4-Dinitro-toluol liefert. Die hieraus zu folgernde Annahme der symmetrischen Stellung der drei Nitrogruppen wird bestätigt durch das Resultat der Oxydation des α -Trinitrotoluols mit Chromsäure, wobei die Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wird, und so eine Trinitro-benzoesäure entsteht, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in das symmetrische, bei 122° schmelzende Trinitro-benzol übergeht. Eine weitere Bestätigung findet dieser Konstitutionsnachweis ferner darin, daß sowohl das 1.2.4-Dinitrotoluol als das 1.2.6-Dinitrotoluol durch Nitrierung in das α -Trinitrotoluol übergehen.

Neben diesen bekannten Tatsachen ist auch zur Kenntnis der Konstitution des bei 104° schmelzenden γ -Trinitro-toluols schon Material erbracht worden.

Städel³⁾ hatte durch Nitrierung von *m*-Kresol mehrere isomere Mononitroprodukte erhalten; von diesen lieferte das nichtflüchtige (Schmp. 190°) bei Reduktion ein Amino-kresol, welches bei der Oxydation mit Chlorkalk sehr leicht in ein Chinoderivat, das Toluchinon-chlorimid,



übergang.

¹⁾ Holleman und Boeseken, R. 16, 425; C. 1898, 376.

²⁾ B. 3, 217 [1870]. ³⁾ Städel, A. 259, 208.

Hieraus schließt er auf die *para*-Stellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe. Dasselbe Nitrokresol ergab beim Nitrieren ein Dinitroprodukt, das mit alkoholischem Ammoniak in das Dinitrotoluidin (Schmp. 193°) übergeführt wird, welches seinerseits durch Diazotierung und Verkochung das 1.2.4-Dinitrotoluol liefert. Danach kann dem Dinitrotoluidin nur die Konstitution 1-Methyl-3-amino-4.6-dinitro-benzol zukommen.

Hiernach kann auch das γ -Trinitrotoluol, aus welchem durch partielle Reduktion dieses Dinitrotoluidin entsteht, nur die Konstitution 1.3.4.6 = 1.2.4.5 haben. Wir haben diesen etwas umständlichen Konstitutionsbeweis bestätigen können durch den Nachweis, daß sich durch Nitrierung des 1.3.6- = 1.2.5-Dinitrotoluols (Schmp. 52°) dieses γ -Trinitrotoluol als alleiniges Nitrierungsprodukt bildet, und daß es aus dem 1.3.4-Dinitrotoluol neben dem β -Trinitrotoluol im Verhältnis von etwa 75 : 25 % entsteht.

Nitrierung von 1.2.5- und 1.3.4-Dinitrotoluol.

1. 4 g 1.2.5-Dinitrotoluol, Schmp. 52°, wurden mit konzentrierter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (20-prozentig) 1 : 2 längere Zeit auf 95° erhitzt, in Wasser gegossen und abfiltriert. Das bei 100° getrocknete Produkt schmolz direkt bei 103—104° und zeigte die für das reine γ -Trinitrotoluol charakteristische, schön blaue Färbung beim Versetzen seiner Aceton-Lösung mit Ammoniak.

2. 4 g 1.3.4-Dinitrotoluol, Schmp. 61°, wurden wie vorstehend behandelt. Der Niederschlag (3.6 g), Schmp. 89—95°, wurde aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich als eine Mischung zweier Nitrokörper, welche sich durch fraktionierte Krystallisation zerlegen ließen in ca. 2.7 g = ca. 75 % γ -Trinitrotoluol, Schmp. 104°, blaue Aceton-Reaktion (siehe vorstehend) und ca. 25 % β -Trinitrotoluol, Schmp. 112°, 0.8 g (= ca. 25 %), welches die schön gelbgrüne Reaktion mit Aceton und Ammoniak ergab.

Die Konstitution des dritten, des β -Trinitrotoluols, war bisher völlig ungeklärt. E. Molinari und F. Quartieri¹⁾ geben zwar in ihrem Werk »Notices sur les explosifs en Italie« die Konstitution 1.2.3.6 an, eine Darlegung aber, auf welche Tatsache sich diese Annahme stützt, findet sich dort nicht. Wir haben auch anderweit Material darüber nicht auffinden können.

Die vorstehende Tabelle zeigt, daß diese Konstitutionsannahme nicht richtig ist. Nach unseren Versuchen entsteht aus dem β -Tri-

¹⁾ Mailand 1913.

nitrotoluol (Schmp. 112°) ein Amino-dinitrotoluol (Schmp. 94°), das bei der Diazotierung und Verkohung mit Alkohol das 1.2.4-Dinitrotoluol (Schmp. 71°) liefert. Da dem Amino-dinitrotoluol nur die Konstitution eines *m*-Amino-*o,p*-dinitrotoluols zukommen kann, da es aus dem *m*-Nitrotoluol entsteht und mit dem vorerwähnten, bei 193° schmelzenden 5-Amino-2.4-dinitrotoluol nicht identisch ist, so muß dem bei 112° schmelzenden Trinitrotoluol die Konstitution 1.2.3.4 zukommen, eine Annahme, die bestätigt wird durch die Tatsache, daß dieses Trinitrotoluol einerseits als alleiniges Nitrierungsprodukt aus dem 1.2.3-Dinitrotoluol (Schmp. 63°) und andererseits, wie vorerwähnt, aus dem 1.3.4-Dinitrotoluol (Schmp. 61°) neben dem γ -Trinitrotoluol entsteht.

Nitrierung von 1.2.3-Dinitrotoluol.

0.5 g 1.2.3-Dinitrotoluol (Schmp. 63°) wurden mit 5 g Salpetersäure 1.52- und 12 g rauchender Schwefelsäure (20-prozentig) 3 Tage auf 95° erhitzt, in Wasser gegossen und filtriert. Der Niederschlag zeigte nach dem Trocknen direkt den Schmp. 110—111°, bestand also aus fast reinem β -Trinitrotoluol, eine Tatsache, welche außer durch den Schmelzpunkt durch die charakteristische Krystallform des β -Trinitrotoluols und durch die für das reine Produkt nicht minder charakteristische, hell gelbgrüne Färbung der mit Ammoniak versetzten Acetonlösung der Trinitroverbindung festgestellt wurde.

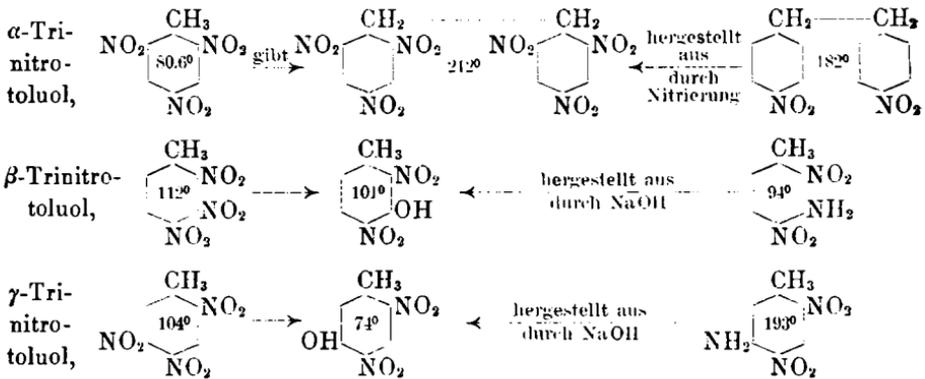
Damit wäre also die Konstitution der drei Trinitrotoluole aufgeklärt.

Eigenschaften der Trinitrotoluole.

In physikalischer Beziehung zeigen die drei Isomeren bezüglich der die Sprengtechnik interessierenden Eigenschaften, abgesehen von der Verschiedenheit der Schmelzpunkte, keine wesentlichen Unterschiede. Sie haben annähernd dasselbe spezifische Gewicht von ca. 1.62, annähernd die gleiche Verpuffungstemperatur von etwa 290—310°, annähernd die gleiche Verbrennungswärme von etwa 3660 cal., geben im Bleiklotz, nach Trauzls Methode geprüft, die gleichen Ausbauchungen und zeigen unter dem Fallhammer etwa die gleiche Empfindlichkeit. Immerhin ließ sich feststellen, daß das β -Produkt etwas empfindlicher, das α -Produkt etwas weniger empfindlich ist als das γ -Produkt. Doch sind die Unterschiede praktisch von keiner Bedeutung.

Von Interesse ist das Verhalten der drei Trinitrotoluole gegen Alkalien mit oder ohne Alkohol.

Tabelle II.



β - und γ -Trinitro-toluol tauschen bei der Behandlung mit Alkali, auch kohlen-saurem Alkali, bei Abwesenheit oder Gegenwart von Alkohol mit größter Leichtigkeit eine Nitrogruppe gegen eine Hydroxyl- bzw. Alkoxygruppe aus, und es entstehen die Salze oder Äther der entsprechenden Dinitro-kresole. Diese Umsetzung tritt sogar schon ein beim Erhitzen mit Bleioxyd bei Gegenwart von Alkohol unter Bildung von Blei-kresylaten.

Ganz anders verhält sich das α -Trinitro-toluol. Es ist bekannt, daß diese Substanz bei der Einwirkung von Alkali und Alkohol gefärbte Produkte liefert, welche von Hantzsch mit Kissel¹⁾ und Picton²⁾, sowie von Meisenheimer³⁾ u. a. näher studiert worden sind. Läßt man die Einwirkung des Alkalis unter gleichzeitigem Zusatz von Oxydationsmitteln stattfinden, so entsteht aus Trinitro-toluol ein neutraler, bei 212° schmelzender Körper, der sich nach Zusammensetzung und sonstigem Verhalten als ein Hexanitro-dibenzyl erweist. Die Verbindung ist neutral und geht bei der Reduktion in alkalischer Lösung leicht in die rot gefärbten Hantzsch-schen Produkte über.

Alkali allein, welches auch ohne Gegenwart eines Reduktionsmittels das Trinitrotoluol sofort in rote Farbstoffe überführt, hat wenigstens in der Kälte keine Einwirkung auf die neue Verbindung.

Dafür, daß in der Tat ein Hexanitro-dibenzyl vorliegt, spricht ferner die Tatsache, daß derselbe Körper glatt bei der Nitrierung des Dinitro-dibenzyls, nicht aber bei der des Tetranitrostilbens, entsteht.

Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie beim 1.4-Nitro-toluol und 1.2.4-Dinitrotoluol, aus denen Green⁴⁾ zuerst mit guter

¹⁾ B. 32, 3140, 3148 [1899].

²⁾ B. 42, 2125 [1909].

³⁾ A. 323, 222.

⁴⁾ Soc. 93. 1721; C. 1908, II, 1927.

Ausbeute das *p*-Dinitro-dibenzyl bezw. das Tetranitro-stilben durch Oxydation der zunächst bei Einwirkung von Alkalilauge stark gefärbten Salze gewann, nur daß die Reaktion von alkoholischer Kalilauge bei dem *p*-Nitrotoluol schwer, bei dem 1.2.4-Dinitrotoluol etwas leichter, bei dem α -Trinitrotoluol aber sehr leicht eintritt.

Die Bildung des Hexanitrodibenzyls steht auch im Einklang mit einer Vermutung, die Hantzsch in seiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand in Abänderung früherer Angaben ausgesprochen hat.

Bemerkenswert ist, daß das α -Trinitrotoluol gegenüber der Eigwirkung von Alkalien erheblich weniger empfindlich ist als die β - und γ -Verbindungen. Mit einer 1-prozentigen Sodalösung bei 95–100° erhitzt, werden die β - und γ -Verbindungen etwa 3-mal so rasch wie die α -Verbindung umgesetzt. Gegen Einwirkung von Bleioxyd und Alkohol in der Wärme ist die α -Verbindung ganz beständig. Diese Tatsachen sind insofern von Interesse, als die salzartigen Verbindungen sowohl aus dem β - und γ -Produkt wie auch die aus dem α -Produkt verhältnismäßig empfindlich und stark explosiv sind, so daß, falls sie sich in Fabrikbetrieben bilden und daselbst in trockenem Zustand sich irgendwo ansammeln könnten, immerhin eine beachtenswerte Gefahr vorläge.

Zur Unterscheidung und Erkennung der drei Trinitrotoluole kann die schon erwähnte, sehr charakteristische Farbenreaktion dienen. Mit Aceton und Ammoniak liefert die α -Verbindung eine bordeauxrote Färbung, während die β -Verbindung eine grünlichgelbe und die γ -Verbindung eine blaue Färbung erzeugt.

Nachdem nunmehr die Konstitution aller bekannten Trinitrotoluole aufgeklärt ist, lag besonders ein Versuch nahe, zu einem weiteren neuen Trinitrotoluol zu gelangen.

Unter den jetzt sämtlich bekannten, möglichen Dinitrotoluolen befindet sich ein bei 92° schmelzendes Produkt, das sogenannte symmetrische Dinitrotoluol, dem die Konstitution $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{NO}_2$ -1.3.5 zukommt¹⁾. Dies liefert nämlich durch Oxydation eine Dinitrobenzoesäure, welche identisch ist mit der von Hübner²⁾ aus *m*-Nitrobenzoesäure gewonnenen Dinitrobenzoesäure, die bei der Reduktion mit Schwefelammonium und Abspaltung von CO_2 (Wurster und Ambühl³⁾) in *m*-Phenyldiamin übergeht.

Man kann dieses Dinitrotoluol nach Städel darstellen, indem man *p*-Acet-toluidin mit rauchender HNO_3 nitrirt und die entacetylierte Base diazotiert und verkocht. Es liegt zwar auch eine Angabe

¹⁾ Städel, A. 217, 189.

²⁾ Hübner, A. 222, 67. ³⁾ Wurster und Ambühl, B. 7, 213 [1874].

von Häussermann und Grell¹⁾ vor, nach welcher sich dieses symmetrische Dinitrotoluol bei der Nitrierung von *m*-Nitrotoluol neben dem 1.3.4-Dinitrotoluol bilden soll. Die Verfasser haben nämlich hierbei ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl erhalten, aus dem durch Oxydation mit Chromsäure zwei Säuren eutstehen, darunter eine, welche, wie die aus 1.3.5-Dinitrotoluol erhältliche Säure, bei 203° schmilzt. Da es aber Sirks²⁾ trotz sorgfältiger Fraktionierung des fraglichen Dinitrotoluol-Gemisches nicht gelang, das 1.3.5-Dinitrotoluol zu isolieren, und Grell³⁾ später nachwies, daß auch die 1.2.3-Dinitrobenzoesäure bei 201° schmilzt, so ist die an sich nicht sehr wahrscheinliche Gegenwart des 1.3.5-Dinitrotoluols in dem Nitrierungsgemisch des *m*-Nitrotoluols wieder zweifelhaft.

Das 1.3.5-Derivat ist unter allen vorliegenden das einzige Dinitrotoluol, welches bei der Nitrierung unter Aufnahme einer weiteren Nitrogruppe keins der drei bekannten, sondern nur ein neues Trinitrotoluol liefern kann. Aus diesem Grunde haben wir uns nochmals eingehend bemüht, die Verbindung weiter zu nitrieren. Wir haben sie mit Nitriersäuren verschiedener Konzentration mehrere Tage lang auf 95—100° erhitzt. Es ist uns aber nicht gelungen, eine weitere Nitrogruppe einzuführen. In dem Nitrierungsprodukt konnte nur das 1.3.5-Dinitrotoluol neben der 1.3.5-Dinitrobenzoesäure nachgewiesen werden. Solche Versuche zur Weiternitrierung dieses Dinitrotoluols sind, wie sich während unserer Arbeit herausgestellt hat, auch schon von Blanksma⁴⁾ ausgeführt worden. Aber auch ihm ist es nicht gelungen, eine weitere Nitrogruppe einzuführen.

Also auch dieser Weg zur Gewinnung eines neuen Trinitrotoluols hat versagt.

Ich will hervorheben, daß bei diesen Versuchen natürlich auch darauf geachtet wurde, ob es möglich sei, ein noch höher nitriertes Toluol, also etwa ein Tetra- oder Pentanitrotoluol zu erhalten. Die umfangreiche Untersuchung der technischen Produkte hat keinerlei Anhaltspunkte dafür ergeben, daß sich bei der Nitrierung von Toluol ein höher nitriertes Produkt bildet. Ein solches ist auch bisher auf indirektem Wege nicht erhalten worden.

Auf Grund unserer Versuche ist uns auch zweifelhaft erschienen, ob aus dem Benzol höher als dreifach nitrierte Benzole gewonnen werden könnten.

Existenz des Tetranitro-benzols?

Bekanntlich ist es viel schwieriger, drei Nitrogruppen in das Benzol einzuführen, als in das Toluol. Eine mehr als dreifache Ni-

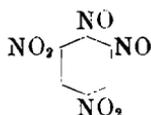
¹⁾ B. 27, 2209 [1894]. ²⁾ Sirks, R. 27, 208 [1908].

³⁾ Grell, B. 28, 2564 [1895]. ⁴⁾ R. 25, 165.

trierung war auch bisher nicht möglich. Es findet sich aber eine Angabe von Nietzki¹⁾ über die Bildung eines Tetranitro-benzols. Dieses wurde von ihm erhalten durch Oxydation eines Dinitro-dinitroso-benzols, das er beschreibt als einen bei 116° schmelzenden Körper, der bei der Reduktion Tetraamino-benzol und mit Anilin eine rot gefärbte, kristallisierte Doppelverbindung liefert.

Wir haben diese Versuche von Nietzki nachgearbeitet, denn abgesehen von dem Interesse, welches die genauere Kenntnis des Tetranitro-benzols hat, lag in den Veröffentlichungen über das einschlägige Versuchsmaterial ein Widerspruch vor, dessen Aufklärung erwünscht erschien.

Die chemische Literatur führt zwei Dinitro-dinitroso-benzole auf von der Formel:



I. eine Verbindung, die Nietzki l. c. dargestellt hat, vom Schmp. 133°²⁾,

II. ein von Drost³⁾ beschriebenes Produkt vom Schmp. 172°.

Das erstere wurde aus Pikrylchlorid und Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumacetat gewonnen. Das zweite aus *o*-Nitrilanilin durch Diazotieren, Darstellung des Perbromids, Behandlung desselben mit NH₃ und Überführen des hierdurch entstandenen Diazoimids durch Erhitzen in Dinitroso-benzol. Dies läßt sich leicht durch Nitrieren in das Dinitro-dinitroso-benzol überführen. Die Konstitution des letzteren erschien durch Verwandlung in das von Nietzki aus Pikramid dargestellte Tetraminobenzol ausreichend festgestellt. Es war nun zunächst der Widerspruch aufzuklären, daß zwei Verbindungen existieren, welche gleiche Konstitution, aber verschiedene Schmelzpunkte haben sollen. Die Darstellung wurde nach beiden Methoden wiederholt und die erhaltenen Produkte verglichen.

Während Produkt II leicht zu reinigen ist und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den nunmehr konstanten Schmp. 172° zeigt, ist das Produkt I je nach den Bedingungen, unter denen die Reaktion mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat vorgenommen wurde, verschieden. Wendet man die nach Nietzki angegebene Menge Natriumacetat an, so haben die flimmernden Blättchen, die nach Filtrieren des Kochsalzes beim Abkühlen ausfallen,

¹⁾ B. 34, 55 [1901]. ²⁾ Zincke und Schwarz, A. 307, 36; l. c. 1901.

³⁾ A. 307, 57 [1899].

einen Schmelzpunkt von ca. 130°. Er variiert mit der Menge des angewandten Alkohols, ist aber nie scharf. Krystallisiert man diese Produkte aus Alkohol um, so steigt der Schmelzpunkt um so höher, je mehr Alkohol man verwendet. Abermaliges Umkrystallisieren erhöht ihn weiter, und so geht es fort, bis der Schmp. 172°, d. h. der des Drostschens Produktes erreicht ist. Eine einfache Rechnung ergibt nun, daß Nietzki nur die Hälfte des erforderlichen Natriumacetats verwendet hat. Nimmt man die theoretisch erforderliche Menge, so haben die aus der Reaktionsflüssigkeit ausfallenden Krystalle den Schmp. 160—165°, und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 172°. Der Schmelzpunkt einer Mischung, hergestellt aus gleichen Teilen des Drostschens und des so erhaltenen Produktes, liegt ebenfalls bei 172°. Die Stickstoffbestimmung stimmt auf Dinitroso-dinitrobenzol.

0.2062 g Sbst.: 43.2 ccm N (17°, 770 mm).

$C_6H_2O_6N_4$. Ber. N 24.3. Gef. N 24.5.

Bei der näheren Untersuchung des Nietzkischen, bei 133° schmelzenden Produktes wurde weiter gefunden, daß es stark durch Pikrinsäure verunreinigt ist. Diese ließ sich leicht nachweisen durch Extraktion einer Probe mit kaltem Alkohol und Prüfung des Filtrats mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumnitrit, wobei sofort ein rötlichgelber Niederschlag ausfiel, der sich als Kaliumpikrat erwies. Pikrinsäure entsteht bei der Reaktion stets als Nebenprodukt, da das Pikrylchlorid sich mit Natriumacetat glatt in Pikrinsäure umsetzt.

Kocht man das reine Dinitroso-dinitrobenzol (Schmp. 172°) mit der von Nietzki angegebenen Menge Salpetersäure 1.52 (20 g Substanz, 50 g Salpetersäure) 3 Stunden lang, so fällt nach dem Eingießen in Eiswasser ein intensiv gelb gefärbtes, festes Produkt vom Schmp. 169° aus, das sich als unverändertes Dinitro-dinitrosobenzol erweist. Die Menge beträgt 14—18 g = 70—90 %. Das gelb gefärbte Filtrat liefert beim Ausschloroformieren ebenfalls noch kleine Mengen unverändertes Dinitro-dinitrosobenzol (Schmp. 165°). Nimmt man mehr Salpetersäure und kocht länger, so wird allmählich alles Dinitro-dinitrosobenzol verbrannt. Ein Tetranitrobenzol, das sich zweifellos in dem Rückstand oder allenfalls noch in der Chloroformlösung hätte finden müssen oder irgend ein einheitliches, bei 116° schmelzendes Produkt konnte niemals nachgewiesen werden.

Die für das Tetranitrobenzol von Nietzki und R. Dietschy¹⁾ angegebenen Reaktionen:

¹⁾ B. 34, 55 [1901].

1. Reduktion zu 1.2.3.5-Tetraaminobenzol,

2. Darstellung eines roten Additionsproduktes mit Anilin,

sind nicht beweiskräftig für das Entstehen eines neuen Nitroproduktes aus dem Dinitro-dinitroso-benzol, denn dieses selbst zeigt die gleichen Reaktionen, welche der Tetranitro-Verbindung zugeschrieben werden.

Durch Kochen von Pikrylchlorid mit Hydroxylamin-chlorhydrat in alkoholischer Lösung bei Abwesenheit von Natriumacetat erhielt Nietzki ein gelbes, schwer lösliches Produkt, das er als Trinitrophenyl-hydroxylamin bezeichnet; es soll nach seinen Angaben ebenfalls bei der Oxydation mit Salpetersäure Tetranitrobenzol liefern. Aber auch diese Untersuchungsergebnisse konnten wir nicht bestätigen. Das einzige Produkt der Einwirkung starker Salpetersäure im Bombenrohr war Pikrinsäure, die mitunter schon beim Abkühlen der Salpetersäure im Bombenrohr auskristallisierte. Auch andre Oxydationsmittel, wie z. B. Persulfat, Chromsäure, Permanganat, lieferten kein Tetranitrobenzol. Ein Teil der Substanz blieb bei den Oxydationsversuchen in der Regel völlig unverändert. Daneben entstand ein von Nietzki als Trinitro-nitroso-benzol¹⁾, Schmp. 174°, bezeichnetes Oxydationsprodukt, aus welchem auch Nietzki, wie ihm seinerzeit selbst auffiel, kein Tetranitro-benzol erhalten konnte. Der Rest wurde in Pikrinsäure übergeführt oder verbrannte völlig.

Wir sind daher der Ansicht, daß die Angaben Nietzkis nicht ausreichen, um die Existenz eines Tetranitro-benzols zu beweisen, und daß dies bis auf weiteres, ebenso wie das bei 133° schmelzende Dinitro-dinitroso-Produkt, aus der chemischen Literatur zu streichen ist.

An der Durchführung der vorstehenden Arbeit waren mit Fleiß und gründlicher Sachkenntnis die HHrn. Dr. G. Knöffler und M. Beetz beteiligt.

104. D. Maron und J. J. Bloch: Über Acidyllerung der aromatischen *o*-Diamine mit verschiedenen Säure-Resten.

(Eingegangen am 11. Februar 1914.)

Die meistens geringe Beständigkeit der aromatischen *o*-Diamine legt es nahe, deren beständigere Acidylderivate zur Gewinnung und Charakterisierung von noch unbekanntem *o*-Diaminen sowie zu mancherlei andren Synthesen zu verwerten.

¹⁾ Ich darf hinzufügen, daß Nietzki mir auf eine Anfrage mitgeteilt hat, daß ihm selbst die Existenz des Tetranitro-benzols trotz der mitgeteilten stimmenden Analyse nicht sicher geklärt erscheine.