

**123. Stefan Secareanu:****Über eine genaue technische Bestimmungsmethode des Trinitro-toluols in Gegenwart von anderen aromatischen Nitroverbindungen.**

(Eingegangen am 26. Januar 1931.)

Die Aufgabe, deren Lösung hier verfolgt wird, ist, die möglichst genaue Bestimmung der technisch verwertbaren Toluol-Menge in Benzin und ähnlichen Kohlenwasserstoff-Gemischen, auf relativ einfachem Wege zu erreichen. Die üblichen Bestimmungsmethoden sind hierfür viel zu ungenau<sup>1)</sup>. Sie beruhen auf folgendem Prinzip: Ein bestimmtes Volumen von Benzin wird mit Nitriersäure behandelt. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden dabei nitriert und gehen in die Nitriersäure über. Aus der Abnahme des Benzin-Volumens bestimmt man annähernd die Menge sämtlicher aromatischer Kohlenwasserstoffe. Um die Toluol-Menge dabei bestimmen zu können, bedarf man einer fraktionierten Krystallisation, die auf Genauigkeit keinen Anspruch erheben kann.

Die hier beschriebene Methode erlaubt eine technisch genaue Bestimmung des Trinitro-toluols und des hierzu verwertbaren Toluol-Gehaltes eines Benzins. Es ist seit langem bekannt<sup>2)</sup>, daß Trinitro-toluol sich mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin in Aceton-Lösung bei Gegenwart von Natrium-carbonat zu *N'*-Trinitro-benzyliden-*N*-dimethyl-*p*-phenylendiamin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , kondensiert. Die Umsetzung erfolgt zwar leicht (in etwa 1 Stde.) und die Substanz ist in allen üblichen Solvenzien praktisch unlöslich und auch leicht filtrierbar, aber die dabei erhaltenen Ausbeuten erreichen nur 63–65%, so daß von einer quantitativen Auswertung nicht die Rede sein kann. Außerdem ist die so erhaltene Substanz keineswegs einheitlich. Es ist merkwürdigerweise allen Autoren die auch theoretisch wichtige Tatsache entgangen, daß unter diesen Bedingungen, beim Kochen der Aceton-Lösung, eine langsame, aber stetige Abgabe von  $\text{NO}_2$  stattfindet (woraus auch die großen Verluste erklärlich werden). Es entsteht dabei eine Menge verschiedener unbestimmter, schmieriger Zersetzungsprodukte. Sämtliche Versuche, die so erhaltene Substanz zu reinigen, schlugen fehl, denn 1. ist die Substanz praktisch unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln, und 2. zerfällt sie bei höheren Temperaturen. In heißem Pyridin löst sich die Substanz allerdings leichter, zersetzt sich aber dabei unter stürmischer Entwicklung von  $\text{NO}_2$ .

Trotzdem gelang es mir, beim Einhalten folgender Bedingungen die Umsetzung zwischen Trinitro-toluol und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin quantitativ zu gestalten: Trinitro-toluol und ein Überschuß an Nitroso-dimethyl-anilin werden in Pyridin in der Kälte gelöst. Die Reaktion wird eine quantitative erst durch Zugabe einer kleinen Jod-Menge, die als Katalysator wirkt. Nach 24 Stdn. wird filtriert, gewaschen und gewogen. Unter diesen Bedingungen scheidet sich das Kondensationsprodukt praktisch quantitativ aus.

Weder Dinitro-benzol, noch Trinitro-xylool reagieren unter diesen Bedingungen mit *p*-Nitroso-dimethyl-anilin. Dabei ist die Reinheit des Pyridins

<sup>1)</sup> Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette.

<sup>2)</sup> Sachs u. Everding, B. **36**, 959 [1903].

ohne Belang. Man kann ohne Nachteil auch Mercks „Pyridinbasen“ verwenden. Analytische Belege für die Genauigkeit der Methode werden in der folgenden Tabelle gegeben:

Trotlyl %	Dinitro- benzol g	Trotlyl g	<i>p</i> -Nitroso- <i>N</i> -di- methyl- anilin g	Pyridin ccm	Jod g	Azo- methin- derivat g	Ausbeute %
100	—	5	8	10	0.2	8.05	101.8
100	—	5	8	10	0.2	7.92	100.2
100	—	5	8	10	0.2	7.9	99.87
100	—	2	3.2	7	0.2	3.146	99.3
100	—	2	3.2	7	0.2	3.171	100.3
100	—	2	8	10	0.2	3.24	102.5
100	—	2	8	10	0.2	3.26	103.1
100	—	1	8	10	0.2	1.6065	101.6
100	—	0.5	8	10	0.2	0.7955	100.7
90.9	0.5	5	8	10	0.2	7.95	100.6
83.3	1	5	8	10	0.2	8.08	102.2
71.4	2	5	8	10	0.2	8.15	103.2
62.5	3	5	8	10	0.2	8.19	103.6
55.5	4	5	8	10	0.2	8.05	101.8
50.0	5	5	8	10	0.2	7.97	100.8
44.4	5	4	8	10	0.2	6.42	101.5
37.5	5	3	8	10	0.2	4.67	98.5
28.6	5	2	8	10	0.2	3.2073	101.5
17.0	5	1	8	10	0.2	1.5826	100.1

Die Methode sieht in der Tabelle etwas zu vorteilhaft aus, denn es ist leider zu bemerken, daß bei einem großen Überschuß an fremden Substanzen, z. B. bei einem Gehalt von über 80—90% an Dinitroverbindungen, die Resultate der Bestimmung leicht zu niedrig ausfallen. Dieser Ausfall kann unter Umständen bis 10% erreichen, doch ist es mir noch nicht geglückt, die Ursache hierfür aufzufinden.

Folgende Beobachtungen, die während dieser Arbeit gemacht worden sind, verdienen besonders hervorgehoben zu werden, da sie eventuell eine ungeahnte Reichweite aufweisen können: Die Umwandlung von *N'*-Trinitrobenzyliden-*N*-dimethyl-*p*-phenylendiamin ist mit einer weitgehenden Sensibilisierung, d. h. einer Energie-Anreicherung und Auflockerung der Bestandteile des Moleküls, verknüpft. Nicht nur die Nitrogruppen werden auffallend locker (siehe oben), sondern auch die Verpuffungsgrenze ist bei dem Kondensationsprodukt auffallend niedrig geworden; sie liegt bei ca. 100°. Dies erklärt folgende Beobachtung: Läßt man die Kondensation größerer Mengen ohne Kühlung vor sich gehen, so entwickelt sich bald und immer stürmischer NO<sub>2</sub>, und die Substanz gerät schließlich in Brand. Diese Beobachtungen entbehren nicht eines gewissen Interesses für die Frage der Stabilität des Trinitro-toluols als Sicherheits-Sprengstoff. Kann z. B. in unreinem Trinitro-toluol ein Gemisch von Nitroso- und Amino- oder sonstigen basischen Verbindungen entstehen, so sind die Bedingungen geschaffen, die zu einer spontanen Entflammung bzw. Explosion des Sprengstoffes führen

können. Ein Beispiel möge genügen: Ein inniges Gemisch von trockenem Trinitro-toluol und Nitroso-dimethyl-anilin explodiert schon auf dem Wasserbade. Mit einem Tropfen Pyridin befeuchtet, explodiert das Gemisch bereits bei niedriger Temperatur. Derartige Beobachtungen sind nicht ohne Interesse für die Sprengstoff-Technik und verdienen daher eine besondere Beachtung. Versuche in diesem Sinne sind im Gang.

### Beschreibung der Versuche.

Folgendes Beispiel möge als Modell einer technischen Bestimmung dienen: 5 g Trinitro-toluol, 5 g Dinitro-benzol und 3 g Trinitro-xylool wurden genau abgewogen und dann miteinander vermischt. Das Gemisch wurde in 60 ccm Alkohol (95-proz.) aufgenommen und heiß filtriert. Das ungelöste Trinitro-xylool wurde mit einigen ccm heißem Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird in einem Becherglase in der Wittschen Filtriervorrichtung aufgenommen und die alkohol. Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Nach dem Erkalten gibt man nacheinander 10 ccm Pyridin, 8 g *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin und 0.2 g fein gepulvertes Jod hinzu. Unter beträchtlicher Abkühlung bildet sich eine klare Lösung; bald aber erwärmt sich das Gemisch wieder (bei diesen kleinen Mengen ist eine äußere Abkühlung nicht nötig), und nach 1 Stde. ist alles zu einem steifen Brei erstarrt. Nach 24-stdg. Stehen wird mit 20 ccm Aceton verdünnt, mit dem Glasstabe durchgerührt, absitzen gelassen und in einen gewogenen Jenaer Glasfritten-Tiegel dekantiert. Dann gibt man weitere 50 ccm Alkohol (95-proz.) in das Becherglas, erhitzt 10 Min. auf dem Wasserbade, filtriert das Ganze heiß und wäscht mehrmals mit wenig warmem Alkohol nach (insgesamt 20–30 ccm). Schließlich saugt man tüchtig durch und trocknet am Benzolbade (oberhalb 100° explodiert die Substanz!). Ausbeute 7.9 g Reaktionsprodukt; ber. 7.9 g.

Bei kleinen Mengen hat sich erwiesen, daß das Waschen mit Alkohol ohne Nachteil weggelassen werden kann. In diesem Falle genügt vollständig Nachwaschen mit wenig kaltem Aceton.

Beispiel der technischen Analyse eines Benzins: 100 ccm rumänisches Benzin von Arbanasi (Sdp. 100–130°) wurden mit 60 ccm Salpetersäure ( $d = 1.48$ ) ohne Kühlung versetzt. Man läßt erkalten und gibt unter Umschwenken und äußerer Kühlung mit Wasser, nach und nach 60 ccm Schwefelsäure ( $d = 1.84$ ) hinzu. Das Gemisch wird dann 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, trennt das Benzin im Scheidetrichter ab und extrahiert das Öl mit Äther. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels nitriert man weiter mit 200 g Nitriersäure (800 g  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mit 20%  $\text{SO}_3$  + 300 g  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $d = 1.48$ ). Zuerst muß man vorsichtshalber mit Wasser abkühlen, dann wird auf 80–90° und schließlich 3 Stdn. auf 110° erwärmt. Hiernach gießt man in Wasser und filtriert. In dem trocknen Rohprodukt bestimmt man das Trinitro-toluol wie oben angegeben.