

Entstehung von *o*-Nitrotoluol aus dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol

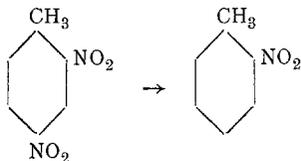
von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Im verflossenen Jahre habe ich mitgeteilt,¹ daß bei der Einwirkung von alkalischen wässerigen Hydroxylaminlösungen auf das *m*-Dinitrobenzol Nitrobenzol entsteht. Es ist seither nun auch das dem *m*-Dinitrobenzol homologe 1, 2, 4-Dinitrotoluol der gleichen Reaktion unterworfen worden. Es ließ sich erwarten, daß, falls die Reaktion hier in der gleichen Weise sich abspielt, entweder *o*-Nitrotoluol oder *p*-Nitrotoluol oder ein Gemenge von *o*- und *p*-Verbindung entstehen könnte. Es hat sich ergeben, daß *o*-Nitrotoluol entsteht, somit ein Ersatz der zum Methyl paraständigen Nitrogruppe gegen Wasserstoff erfolgt:



Zur Gewinnung des *o*-Nitrotoluols aus dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol verfährt man in gleicher Weise wie zur Gewinnung von Nitrobenzol aus dem *m*-Dinitrobenzol. Auch bei der Destillation des rohen Nitrotoluols beobachtet man die gleichen Zersetzungserscheinungen wie bei der Destillation des rohen, aus dem *m*-Dinitrobenzol gewinnbaren Nitrobenzols.

Das schließlich durch dreimalige Wasserdampfdestillation gereinigte Produkt destilliert unter gewöhnlichem Drucke konstant von 219 bis 221°. Schon aus dieser Siedetemperatur

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1909, p. 397 u. f.

geht einwandfrei hervor, daß reines *o*-Nitrotoluol vorliegt. Zur weiteren Identifizierung wurde es mit Zinn und Salzsäure zum entsprechenden Toluidin reduziert und dasselbe durch Einwirkung von Phenylsenföf in den zugehörigen Tolyphenylthioharnstoff übergeführt. Derselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol die Krystallform des *o*-Tolyphenylthioharnstoffes und den Schmelzpunkt 135 bis 137°. Die Analyse ergab: 0·1931 *g* Substanz lieferten 0·4912 *g* CO₂ und 0·0961 *g* H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S
C	69·37	69·34
H	5·53	5·83

Ein aus reinem *o*-Toluidin und Phenylsenföf dargestelltes Vergleichspräparat schmolz bei 136°, während Staats¹ den Schmelzpunkt des *o*-Tolyphenylthioharnstoffes zu 139° angibt. Ein Gemenge des von mir erhaltenen Tolythioharnstoffes und des reinen Vergleichspräparates schmolz auch bei 135 bis 137°. Ein Gemenge des von mir erhaltenen Tolythioharnstoffes und des aus reinem *p*-Toluidin und Phenylsenföf bereiteten *p*-Tolyphenylthioharnstoffes war bereits bei 121° völlig verflüssigt. Somit ist sichergestellt, daß die analysierte Substanz reiner *o*-Tolyphenylthioharnstoff ist.

Das verwendete 1,2,4-Dinitrotoluol war völlig rein. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt 69 bis 70° und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

- I. 0·1523 *g* vakuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2560 *g* CO₂ und 0·0483 *g* H₂O.
- II. 0·1934 *g* lieferten 26·5 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 17·5° C. und 754·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄ N ₂
	I.	II.	
C	45·84	—	46·12
H	3·51	—	3·33
N	—	15·97	15·42

Auch durch Wasserdampfdestillation konnte in dem verwendeten Dinitrotoluol kein Nitrotoluol aufgefunden werden.

¹ Berl. Ber., 13, 137.