

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

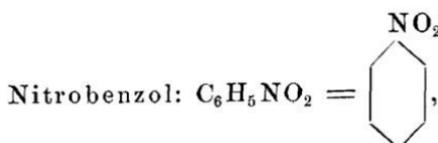
Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Nitroderivate

Nitroderivate.



wurde 1834 von Mitscherlich aus Benzol (aus Benzoësäure) und Salpetersäure zuerst erhalten. Collas brachte es als Mirbanessenz (Mirbanöl) in den Handel; Mansfield liess sich 1847 die Darstellung des Nitrobenzols aus Steinkohlentheerbenzol patentiren.

Darstellung. Das Nitrobenzol und die homologen Nitroverbindungen (Nitrotoluol und Nitroxylol) werden so dargestellt, dass man ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure von 66° B. und concentrirter Salpetersäure von 45° B. in die zu nitrirenden Kohlenwasserstoffe unter Abkühlung und sorgfältigem Umrühren einfliessen lässt. Die Operation wird meistens in gusseisernen Cylindern, seltener in Gefässen von Steingut vorgenommen, welche mit einem Rührwerk versehen sind. Die Grösse der Apparate richtet sich nach der Grösse des Betriebes. Sie fassen meistens 200 bis 400 Liter, so dass 80 bis 100 kg Benzol auf einmal verarbeitet werden können. Man wendet z. B. auf 100 Thle. reines Benzol ein Gemisch von 115 Thln. concentrirter Salpetersäure und 180 Thln. concentrirter Schwefelsäure an und lässt dasselbe langsam und unter Ruhren in das Benzol einfliessen. Im Anfange muss hierbei gekühlt werden, was jetzt gewöhnlich dadurch erreicht wird, dass man Wasser über die Apparate rieseln lässt. Gegen Ende der Operation, welche 8 bis 10 Stunden dauert, holt man mit Kühlen auf und lässt die Temperatur auf 90 bis 100° steigen. Bei gut geleiteter Reaction entweichen kaum nitrose Dämpfe. Nach beendigter Einwirkung lässt man die beiden Flüssigkeitsschichten in einem Reservoir einen Tag lang absitzen und öffnet dann den Hahn des Abflussrohres. Zuerst fliesst die noch ca. 0,55 Proc. Salpetersäure, etwas Nitrobenzol und andere organische Verbindungen enthaltende Saure [Abfallsäure, Rückstandssäure¹⁾] aus, dann folgt das Nitrobenzol, gemengt mit dem etwa der Reaction entgangenen Benzol. Von letzterem wird das Nitrobenzol, wenn nothig, durch Einleiten von Wasserdampf befreit, wobei zunächst ein Gemenge von Benzol und Nitrobenzol übergeht, welches bei einer späteren Nitrobenzoldarstellung mit verwendet wird. Das rückständige Nitrobenzol wird mit Wasser sorgfältig gewaschen und kann meistens direct verarbeitet werden. Die Ausbeute beträgt bei reinem Benzol gegen 150 Proc. (berechnet 157 Proc.), bei Rohbenzol gegen 145 Proc. Zur weiteren Reinigung wird das Nitrobenzol schliesslich direct oder besser mit gespanntem Wasserdampf destillirt.

Eigenschaften. Gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem Bittermandelöl ähnlichem Geruch, die bei 206 bis 207° siedet und in der Kälte zu grossen, bei 3° schmelzen-

1,226

¹⁾ Hat ein spec. Gew. von ca. 1,63, dient zur Herstellung von Düngemitteln, Salpetersäure, Eisenbeize etc.; liefert beim Erhitzen bis auf 105° Schwefelsäure, wobei die vorhandene Salpetersäure die organischen Substanzen zerstört. Ber. (1884) 17, Ref. 596.

den Nadeln erstarrt. Spec. Gew. 1,208 bei 15°. Von Wasser wird es nur wenig aufgenommen; in Alkohol, Aether, Benzol, concentrirter Salpetersäure ist es leicht löslich und ist selbst ein vorzügliches Lösungsmittel für viele, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sonst sehr schwer lösliche oder unlösliche organische Substanzen. Mit Wasserdampf ist es ziemlich leicht flüchtig, so dass 1 Thl. Nitrobenzol mit 6 Thln. Wasser bei 1 Atm. destillirt.

Verhalten. Durch Erhitzen mit Wasser wird es nicht verändert. Von Chlor allein wird das Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei Gegenwart von Jod, Eisenchlorid oder Antimonchlorid entsteht vorwiegend *m*-Chlornitrobenzol (Schmelzp. 44,4°), während aus Chlorbenzol und Salpetersäure ein Gemenge¹⁾ von *o*-Chlornitrobenzol (Schmelzp. 32,5°) und *p*-Chlornitrobenzol (Schmelzp. 83°) erzeugt wird.

Brom reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nitrobenzol, bei höherer Temperatur entsteht das bei 176° schmelzende Tetrabrombenzol. Gewöhnliche Salpetersäure verändert das Nitrobenzol nicht. Rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt das Nitrobenzol in ein Gemenge der drei isomeren Dinitrobenzole, von denen die Meta-Verbindung das Hauptproduct ausmacht.

Gewöhnliche Schwefelsäure löst Nitrobenzol ohne Veränderung. Rauchende Schwefelsäure führt es in *m*-Nitrobenzolsulfosäure über. Schwefelsäurechlorhydrin liefert im Ueberschuss angewendet und in der Wärme nach D. R.-P. 89997 (Dr. Fr. v. Heyden Nachf.) Nitrobenzolsulfochlorid.

Verhalten des Nitrobenzols gegen Reductionsmittel. Zinkstaub und Wasser oder einige neutrale Salze liefern Phenylhydroxylamin²⁾: $C_6H_5 \cdot NH(OH)$. Alkalische, reducirende Substanzen (alkoholisches Kali, Zinkstaub und Natronlauge, Natriumamalgam) bilden Azoxybenzol, dann Azobenzol und schliesslich Hydrazobenzol; mit sauren Reductionsmitteln wird sogleich Anilin erzeugt.

Durch Elektrolyse einer Lösung von Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure bildet sich (an der Kathode) schwefelsaures Amidophenol, resp. Amidophenolsulfosäure. Als intermediäres Product entsteht wahrscheinlich Phenylhydroxylamin, welches sich in saurer Lösung in *p*-Amidophenol verwandelt: $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH = C_6H_4(NH_2)OH$.

Die physiologische Wirkung des Nitrobenzols ist von Grandhomme untersucht worden. Hiernach wirken die Dämpfe

¹⁾ Dasselbe lässt sich nach D. R.-P. Nr. 97013 der Chemischen Fabrik Griesheim durch fractionirte Destillation trennen. — ²⁾ Wohl, D. R.-P. Nr. 84138 und Zusatz D. R.-P. Nr. 84891; vergl. v. Dechend, D. R.-P. Nr. 43230 und D. R.-P. Nr. 89978 von Kalle u. Co.

weit schneller als flüssiges Nitrobenzol, letzteres oft erst 6 bis 24 Stunden nach der Aufnahme des Giftes. Die bei Thierversuchen auftretenden Symptome bestehen in starkem Speicheln, Thränen der Augen, Dyspnoe, Taumel, Schlafsucht ohne Anästhesie, Zuckungen einzelner Muskeln, sowie allgemeinen tonischen und klonischen Convulsionen. Bei den klinischen Fällen klagten die Kranken über Brennen im Munde, Prickeln auf der Zunge, Uebelkeit und Schwindelgefühl. Dabei besteht eine leichte Cyanose der Lippen und des Gesichtes. Die schweren Fälle zeigen ausserdem: Depressionserscheinungen, als Coma, Schläfrigkeit, Angst, Ameisenkriechen unter der Kopfhaut, Ohrensausen, Kopfschmerz, Coordinationsstörungen, als taumelnden Gang, lallende Sprache, Reflexkrämpfe und Convulsionen, livide Färbung der Haut, starken Geruch des Athems und der erbrochenen Massen nach bitteren Mandeln. Nitrobenzol wird innerhalb des Organismus in Anilin umgewandelt.

Handelsproducte. Das technische Nitrobenzol enthält ausser dem Mononitrobenzol: $C_6H_5NO_2$, und Nitrothiophen: $C_4H_3S.NO_2$ (Schmelzp. 44° ; Siedep. 224 bis 225°), noch die Nitroderivate derjenigen Kohlenwasserstoffe, welche sich in dem Handelsbenzol finden. Demnach kann es unter Umständen nicht allein Nitrotoluol, resp. die drei isomeren Modificationen desselben, sondern auch Nitroxylol, Nitrotrimethylbenzole u. s. w. enthalten. Für die verschiedenen Zwecke, zu welchen das Nitrobenzol verwendet wird, werden verschiedene Arten des Handelsproductes dargestellt. Dieses geschieht jedoch nicht so, dass man das rohe Nitrobenzol durch fractionirte Destillation in Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. zerlegt, sondern, dass man von verschiedenen Sorten des Handelsbenzols ausgeht und dieselben in die entsprechenden Sorten von Nitrobenzol überführt.

Man unterscheidet die verschiedenen Nitrobenzole des Handels entweder nach dem Zweck, für den sie verwendet werden sollen, und spricht dann von Nitrobenzol für Blau und Schwarz oder Nitrobenzol für Roth oder nach den Siedepunkten und unterscheidet dann, je nachdem das Nitrobenzol leichter oder schwerer siedet, leichtes oder schweres Nitrobenzol.

1. Leichtes oder reines Nitrobenzol (Siedep. 205 bis 210° ; spec. Gew. $1,2 = 25^\circ B.$) wird aus möglichst reinem Benzol bereitet.

2. Schweres Nitrobenzol oder Rothnitrobenzol (Siedep. 210 bis 220° ; spec. Gew. $1,18$ bis $1,19 = 23^\circ B.$) besteht aus Nitrotoluol und Nitrobenzol. Ein Nitrobenzol für Roth zeigte bei der Destillation folgendes Verhalten. Es gingen über:

bis 216°	17	Volumprocente
„ 217°	35	„

bis 218°	53	Volumprocente
„ 219°	64	„
„ 220°	71	„
„ 221°	78	„
„ 222°	82	„
„ 223°	85	„
„ 224°	89	„

Die Prüfung des Nitrobenzols geschieht durch Destillation.

Verwendung. Das möglichst reine Nitrobenzol (Nitrobenzol für Blau und Schwarz) dient vor Allem zur Darstellung reinen Anilins (für Anilinblau und Anilinschwarz) und zur Indulindarstellung. Ausserdem wird es zur Chinolinbereitung, zur Gewinnung von Dinitrobenzol (für Azofarbstoffe) und Azobenzol, resp. Benzidin verwendet. In der Parfümerie, besonders für Seifen, dient das reine, mit Wasserdampf destillirte und oft noch durch Behandeln mit Oxydationsmitteln (Kaliumdichromat und Schwefelsäure) oder Erhitzen mit Aetznatron sorgfältig gereinigte Nitrobenzol an Stelle des theureren Bittermandelöls (Benzaldehyds). Es wird dann als künstliches Bittermandelöl, Mirbanöl oder Mirbanessenz bezeichnet. Das aus 30- bis 40-procentigem Benzol erhaltene nitrotoluolhaltige Nitrobenzol (Nitrobenzol für Roth) dient zur Darstellung von Fuchsin.

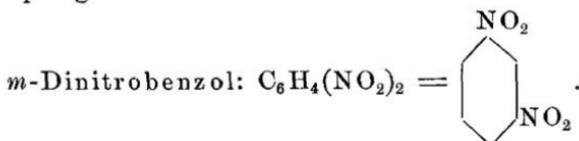
Dinitrobenzole.

Die drei der Theorie nach möglichen Dinitrobenzole: $C_6H_4(NO_2)_2$, bilden sich gleichzeitig bei der Einwirkung von starker, heisser, concentrirter Salpetersäure oder eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf Benzol oder Nitrobenzol. In dem Gemenge der drei Isomeren macht das *m*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 89,8°) das Hauptproduct aus, während das *o*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 118°) und das *p*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 171 bis 172°) nur in kleiner Menge vorhanden sind.

Wird das Rohproduct, welches bei der Darstellung des *m*-Dinitrobenzols (siehe unten) entsteht, aus Alkohol umkrystallisirt, so wird sofort reines *m*-Dinitrobenzol in Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt erhalten. Destillirt man aus den Mutterlaugen den grössten Theil des Alkohols ab, so kann man nach dem Erkalten noch neue Mengen von *m*-Dinitrobenzol gewinnen. Das Filtrat von demselben setzt nach längerem Stehen Krystallkrusten ab, aus denen durch Behandeln mit Alkohol *p*-Dinitrobenzol isolirt werden kann. Entfernt man aus der Lösung, welche nach dem Abfiltriren dieser Krusten erhalten, den Alkohol und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus 25-procentiger Essigsäure um, so gewinnt man schliesslich *o*-Dinitrobenzol. Letzteres ist mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Von den drei isomeren Dinitrobenzolen findet nur die Meta-Verbindung Anwendung in der Technik und zwar zur Darstellung

von *m*-Nitrilanilin und *m*-Phenylendiamin für Chrysoïdin und Bismarckbraun und andere Azofarbstoffe. Es dient ausserdem zur Herstellung von Sprengstoffen.



Darstellung. Man behandelt Benzol (resp. Nitrobenzol) mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure (resp. Salpeter) und concentrirter Schwefelsäure in der Wärme. Die Operation wird in denselben Apparaten vorgenommen, in welchen man das Benzol in Nitrobenzol umwandelt; es muss jedoch eine Einrichtung getroffen sein, das Reactionsproduct von aussen erhitzen zu können. Man verfährt z. B. so, dass man in

100 kg Benzol eine Mischung von
100 kg Salpetersäure (40° B.) und
156 kg Schwefelsäure (66° B.)

einfließen lässt, nach Beendigung der Reaction die Säuren entfernt, das rückständige Nitrobenzol mit einem Gemenge von

100 kg Salpetersäure (40° B.) und
156 kg Schwefelsäure (66° B.)

zusammenbringt und eine Zeit lang gelinde erwärmt. Man lässt das gebildete Reactionsproduct noch in warmem Zustande abfließen und wäscht es wiederholt mit warmem und kaltem Wasser. In der Technik wird es nicht weiter gereinigt. Es bildet gelbe, krystallinische Stücke, welche neben den drei Isomeren öfters noch Nitrobenzol enthalten. Seine Prüfung geschieht durch Schmelzpunktbestimmung.

Eigenschaften. Fast farblose Nadeln, die bei 89,8° schmelzen und schwer in kochendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich sind; Alkohol von 24° löst $\frac{1}{17}$ seines Gewichtes, kochender löst es in jedem Verhältniss. Es siedet bei 297° unzersetzt.

Reductionsmittel führen das *m*-Dinitrobenzol zunächst in *m*-Nitrilanilin, dann in *m*-Phenylendiamin über. Wird *m*-Dinitrobenzol in wässriger oder alkoholischer Lösung mit neutralen Sulfiten gekocht, so entsteht nach dem D. R.-P. 86 097 von R. Nietzki *m*-Nitrilanilinsulfosäure.

Bei starker und andauernder Nitrirung geht das Dinitrobenzol in das bei 122° schmelzende 1.3.5-Trinitrobenzol über, welches nach dem D. R.-P. 77 353 der Chemischen Fabrik Griesheim technisch aus der bei 210° schmelzenden Trinitrobenzoësäure (aus Trinitrotoluol) dargestellt wird.

Nitrotoluole.

Bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Toluol werden zunächst die drei isomeren Modificationen des Mononitrotoluols,

$C_6H_4(NO_2)CH_3$, gebildet, und zwar hauptsächlich Ortho- und Para-nitrotoluol, in wesentlich geringerer Menge Meta-nitrotoluol.

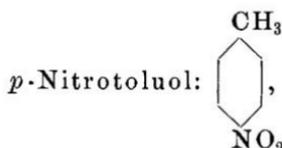
Das Mengenverhältniss, in welchem die beiden Hauptproducte entstehen, hängt von der Concentration der Salpetersäure und von der Temperatur ab. Hierüber liegen folgende Angaben¹⁾ in der Literatur vor. Nach Rosenstiel sollen als Grenze 64,8 Proc. *p*-Nitrotoluol von dem ganzen Nitrotoluol entstehen, wenn die Concentration der Säure sich der Formel HNO_3 nähert, hingegen 66,7 Proc. *o*-Nitrotoluol, wenn die Salpetersäure kaum mehr einwirken will. Es soll dabei eine Säure von der Formel $(HNO_3)_2 + 3H_2O$ erhalten werden, welche Toluol nicht mehr nitriert. Girard und de Laire, E. Nölting und Forel theilten mit, dass beim Nitriren des Toluols mit Salpetersäure allein vorwiegend Para-nitrotoluol (etwa 66 Proc.), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (etwa 60 bis 66 Proc.) Ortho-nitrotoluol gebildet wird. Um eine reichliche Menge von *p*-Nitrotoluol zu erhalten, soll man sich einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,47 bedienen, welche von den nitrosen Dämpfen befreit ist, und die Nitrirung unter 30° vornehmen.

Darstellung von *o*-Nitrotoluol und *p*-Nitrotoluol. 10 Thle. Toluol werden im Nitrobenzolapparate mit 10 Thln. Salpetersäure von 44° B. und 15 Thln. Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren und Abkühlung zusammengebracht. Die Operation dauert bei 100 kg Toluol ca. 12 Stunden. Sie ist gut verlaufen, wenn das erhaltene Nitrotoluol ein spec. Gew. 1,165 (gleich 20° B.) zeigt. Die Ausbeute beträgt ca. 140 Proc. Das Rohproduct wird, wie beim Nitrobenzol angegeben, zuerst mit Wasser, dann mit Alkali gewaschen, durch Einleiten von Wasserdampf von der Hauptmenge des nicht umgewandelten Toluols befreit und durch eine Kältemischung abgekühlt. Dabei scheidet sich das *p*-Nitrotoluol krystallinisch aus. Aus der Lösung wird durch fractionirte Destillation im Vacuum mit einer Colonne das *o*-Nitrotoluol herausdestillirt²⁾.

o-Nitrotoluol bildet eine bei 218 bis 219° siedende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen auf $-10,5^{\circ}$ erstarrt. Es besitzt bei 15° das spec. Gew. 1,168. Durch Chromsäure wird *o*-Nitrotoluol nicht in *o*-Nitrobenzoësäure verwandelt, sondern wird vollständig verbrannt. Letztere entsteht jedoch durch Oxydation des *o*-Nitrotoluols mit Kaliumpermanganat. Lässt man Brom auf *o*-Nitrotoluol, welches auf 170° erhitzt ist, einwirken, so entsteht Dibrom-*o*-Amidobenzoësäure. Leitet man Wasserdampf von 100° in *o*-Nitrotoluol, so gehen mit 1 kg dieses Dampfes 30 g *o*-Nitrotoluol über.

o-Nitrotoluol dient zur Darstellung von *o*-Nitrobenzylchlorid, *o*-Toluidin und Tolidin.

¹⁾ Wurtz, Dictionnaire 3, 492, 493; Ber. (1885) 18, 2672. — ²⁾ Ueber die Trennung von *o*- und *p*-Nitrotoluol durch fractionirte Reduction vergl. die Patente Nr. 78002 und 92991.

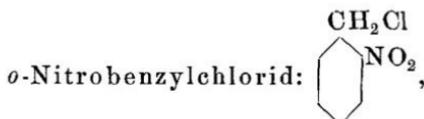


bildet farblose Prismen, welche bei 54° schmelzen und bei 234° unzersetzt destilliren. Chlor verwandelt es bei Gegenwart von Jod in *p*-Nitrobenzylchlorid. Alkoholische Lauge liefert complicirte Condensationsproducte, welche Azoxyderivate des Stilbens und Dibenzyls sind. Durch Reduction entsteht *p*-Toluidin, durch Oxydation mit Chromsäure *p*-Nitrobenzoesäure. Im Organismus wirkt es nicht giftig.

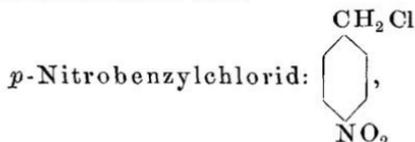
Mit 1 kg Wasserdampf von 100° gehen 20 g *p*-Nitrotoluol über.

Nitrobenzylchloride.

Wird Benzylchlorid unter starker Abkühlung (bei — 15°) nitriert, so entsteht fast nur *p*-Nitrobenzylchlorid. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man nach Eingiessen des Reactionproductes in Wasser neben der in fester Form sich abscheidenden *p*-Verbindung noch eine grössere Menge einer öligen Flüssigkeit. Dieselbe enthält neben Benzylchlorid die drei isomeren Nitrobenzylchloride und zwar im Wesentlichen die *o*-Verbindung.



bildet dicke, rhombische, bei 47° schmelzende Krystalle. Durch Oxydation mit Permanganat geht es in *o*-Nitrobenzaldehyd bezw. *o*-Nitrobenzoesäure über.



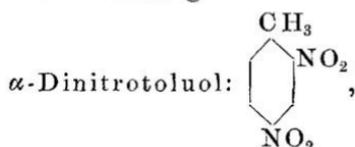
entsteht ausser durch Nitriren von Benzylchlorid auch durch Einwirkung von trockenem Chlor auf mit einigen Procenten Jod versetztes *p*-Nitrotoluol, das auf 185 bis 190° erhitzt ist. Es ist in siedendem Aether oder Alkohol leicht löslich und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 71° schmelzen. Alkoholisches Kali führt es bei gelinder Temperatur in Dinitrostilben über. Durch Kochen mit Bleinitrat, Kupferniträt oder anderen Nitraten wird es in *p*-Nitrobenzaldehyd umgewandelt. Anilin liefert *p*-Nitrobenzylanilin.

Dinitrotoluole.

Beim Nitriren der Mononitrotoluole entstehen Dinitrotoluole und zwar aus:

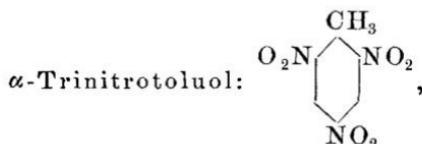
- o*-Nitrotoluol: α - und β -Dinitrotoluol,
m-Nitrotoluol: γ -Dinitrotoluol (Schmelzpt. 60°),
p-Nitrotoluol: α -Dinitrotoluol.

Von diesen Verbindungen findet nur das α -Dinitrotoluol in der Technik Anwendung.



entsteht, wenn man Toluol, *o*- oder *p*-Nitrotoluol, resp. ein Gemenge beider mit Salpeter oder Salpetersäure und Schwefelsäure warm nitriert. Aus Toluol bilden sich neben dem festen α -Dinitrotoluol ca. 7 Proc. einer flüssigen, durch Abpressen zu entfernenden Verbindung, welche aus Mononitrotoluolen (wesentlich *m*- und *p*-), α -Dinitrotoluol, dem bei 61,5° schmelzenden β -Dinitrotoluol und etwas Trinitrotoluol (Schmelzpt. 81°) besteht; bei niedriger Temperatur entsteht mehr von den flüssigen Verbindungen. Aus *o*- und *p*-Nitrotoluol entsteht nahezu reines α -Dinitrotoluol.

Darstellung aus *p*-Nitrotoluol¹⁾. Man lässt zu 100 Thln. *p*-Nitrotoluol eine Mischung von 75 Thln. Salpetersäure von 91 bis 92 Proc. HNO₃ und 150 Thln. Schwefelsäure von 95 bis 96 Proc. H₂SO₄ in dünnem Strahl unter beständigem Umrühren einfließen. Hierbei wird die Temperatur durch Kühlen des Nitriergefäßes so geregelt, dass sie sich zwischen 60 und 65° bewegt, wobei das Ganze immer flüssig bleibt. Sobald alle Nitriensäure eingelaufen ist, erhitzt man eine halbe Stunde auf 80 bis 85° und trennt dann nach dem Erkalten die noch etwa 5 Proc. HNO₃ enthaltende Abfallsäure vom Rohproduct. Dasselbe bildet direct nach dem Entsäuern eine durchaus krystallinische Masse vom Erstarrungspunkt 69,5°, welche vollkommen frei von Mono- und Trinitrotoluol ist. Isomere entstehen nicht, Oxydationsproducte sehr wenig. Die Ausbeute beträgt 130 statt 132,5 Proc.



entsteht durch Kochen von α - oder β -Dinitrotoluol mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure.

¹⁾ C. Haeussermann, Zeitschr. ang. Ch. (1891), S. 661.

Darstellung¹⁾: 1 Thl. 1,2,4-Dinitrotoluol wird in der Wärme in 4 Thln. Schwefelsäure (95 bis 96 Proc. H₂SO₄) gelöst und unter guter Abkühlung mit 1,5 Thln. Salpetersäure (90 bis 92 Proc. HNO₃) behandelt, dann unter gelegentlichem Umrühren auf 90 bis 95° erwärmt. Die anfangs klare Lösung beginnt sich nach kurzer Zeit zu trüben und scheidet auf der Oberfläche ein hellgelbes Oel ab, dessen Masse sich allmählich vermehrt. Die Reaction ist von einer geringen Gasentwicklung begleitet, und beendet, sobald letztere aufhört, was nach vier bis fünf Stunden der Fall ist. Man lässt erkalten und wäscht den Rückstand nach Abziehen der etwa 8 Proc. HNO₃ enthaltenden Abfallsäure mit heissem Wasser und sehr verdünnter Sodaauslösung. Ausbeute 105 Thle. Trinitrotoluol aus 100 Thln. Dinitrotoluol vom Erstarrungspunkt 79. Technisches Dinitrotoluol vom Schmelzp. 60 bis 64° giebt 10 Proc. weniger Ausbeute.

Eigenschaften. Löst sich bei 22° in ca. 61, bei 58° in 10 Thln. Alkohol von 98 Proc. und krystallisirt in bei 81,5° schmelzenden Krystallen.

Nitroxylole.

Die sechs der Theorie nach möglichen Mononitroxylole: C₆H₃ $\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$, sind bekannt. Davon entstehen wenigstens fünf durch Nitriren des rohen Xylols, denn *o*-Xylol liefert für sich nitriert zwei, *m*-Xylol ebenfalls zwei, α - und β -, und *p*-Xylol ein Mononitroxylol.

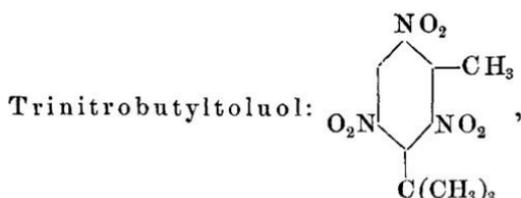
Das Nitriren des Rohxylols geschieht wie das des Benzols oder Toluols. Das sechste Nitroxylol (γ -Nitro-*m*-Xylol) wird aus der Acetverbindung des α -Amido-*m*-xylols dargestellt.

Die Eigenschaften der sechs Nitroxylole gehen aus folgender Tabelle hervor.

Mononitroxylole.

Derivat des	Constitution			Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specificisches Gewicht	
	CH ₃	CH ₃	NO ₂				
<i>o</i> -Xylols	α	1	2	4	29°	258°	1,139 bei 30°
	β	1	2	3	flüssig	250°	—
<i>m</i> -Xylols	α	1	3	4	2°	238°	1,126 bei 17,5°
	β	1	3	2	flüssig	225°	1,135 bei 15°
	γ	1	3	5	75°	263°	—
<i>p</i> -Xylols	1	4	2	flüssig	239°	1,132 bei 15°

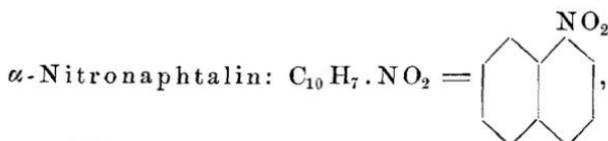
¹⁾ C. Haeussermann, Zeitschr. ang. Ch. (1891), S. 508, 661.



entdeckt von A. Baur¹⁾, entsteht bei starker Nitrierung von Butyltoluol und kommt wegen seines Moschusgeruches als „künstlicher Moschus“ oder „Musc Baur“ in den Handel. Für Frankreich wird es in Giromagny, für die übrigen Länder in Mülhausen i. E. durch die *Société des produits chimiques de Thann et de Mulhouse* dargestellt.

Darstellung. Das durch Erhitzen von Toluol mit Isobutylbromid und Aluminiumchlorid erhaltene Butyltoluol: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1] CH_3 \\ [3] C(CH_3)_3 \end{Bmatrix}$ — das Isobutylbromid geht hierbei in tertiäres Butylbromid über, neben Butyltoluol entstehen noch homologe Verbindungen und Condensationsproducte — wird langsam in der Kälte in das funffache Gewicht eines Gemenges von 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 2 Thle. rauchender Schwefelsäure von 15 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Man erwärmt die Mischung ungefähr acht bis neun Stunden auf dem Wasserbade und giesst in Wasser. Das so erhaltene Trinitrobutyltoluol ist noch nicht ganz rein.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol und Chloroform. Aus Alkohol krystallisiert es in gelblichweissen, bei 96 bis 97° schmelzenden Nadeln. Mit Wasserdampf ist es nur wenig flüchtig. Das Handelsproduct enthält nur ca. 20 Proc. Trinitrobutyltoluol, der Rest ist Acetanilid.



entdeckt 1835 von Laurent.

Darstellung. 250 kg destillirtes und dann fein gemahlenes Naphtalin, welches geeigneter ist als der sublimirte Kohlenwasserstoff, werden in ein Gemenge von 200 kg Salpetersäure von 40° B., 200 kg Schwefelsäure von

¹⁾ Ber. (1891) 24. 2836; (1895) 28, Ref. — D. R.-P. Nr. 47599 vom 3. Juli 1888 und Zusätze D. R.-P. Nr. 62362, vergl. Friedl. III, 878; Nr. 72998, 77299, 84336, 86447, 87130, 90291, 94019, 99256; dem Trinitrobutyltoluol ähnlich verhält sich das bei 110° schmelzende Trinitrobutylxylool, welches auch stark nach Moschus riecht. Zum Unterschiede davon zeigt das Trinitrobutylbenzol keinen Geruch nach Moschus; Ber. (1894) 27, 1610.

66° B. und 600 kg Abfallsäure von der vorhergehenden Operation unter Umrühren während eines Tages eingetragen, wobei die Temperatur auf 45 bis 50° gehalten wird. Der nach dem Ablassen erhaltene und von der Abfallsäure befreite Kuchen von Nitronaphtalin wird durch Auskochen mit Wasser in verbleiten Bütten von anhängender Säure befreit und schliesslich durch Zufluss von kaltem Wasser unter stetem Rühren granulirt (Witt¹).

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aëther und heissem Alkohol. 100 Thle. Alkohol (von 87,5 Proc.) lösen bei 15° 2,81 Thle. Nitronaphtalin. Lange, feine, gelbe, glänzende, bei 61° schmelzende Nadeln; Siedep. 304°. Das spec. Gew. beträgt 1,331 bei 4°. Bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure geht es in die bei 212° schmelzende Nitrophtalsäure über. Saure Reductionsmittel verwandeln es in α -Naphtylamin.

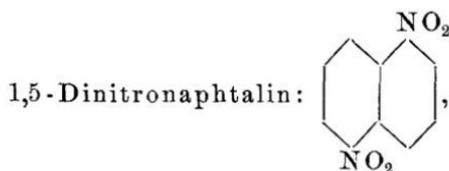
Dinitronaphtaline.

Beim Nitriren von α -Nitronaphtalin mit Salpeterschwefelsäure unter gewöhnlichen Bedingungen entsteht ein Gemenge von 1,5-(α -) und 1,8-(β -)Dinitronaphtalin. Wird Nitronaphtalin (52 Thle.) in einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure (600 Thln.) gelöst, mit Nitriensäure (75 Thle. von 25,5 Proc. HNO₃) bei 0° nicht übersteigender Temperatur behandelt, so entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 96 227 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning $\alpha_1\beta_2$ -(γ -)Dinitronaphtalin.

Nur das α - und β -Dinitronaphtalin haben bis jetzt technische Bedeutung und zwar das erste zur Darstellung von Alizarinschwarz (Naphtazarin) und α -Diamidonaphtalin, das zweite zur Darstellung von Echtschwarz B resp. BS.

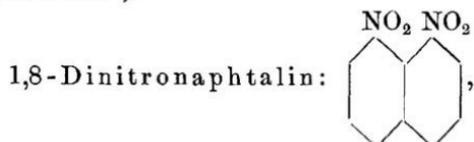
Darstellung. Man lässt 100 g Naphtalin mit 310 ccm roher Salpetersäure einen Tag stehen, fugt dann 160 ccm Schwefelsäure hinzu und erhitzt das Gemenge einen Tag auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwa vorhandenes Mononitronaphtalin zu entfernen. Hierauf wird der Rückstand mit kaltem Aceton ausgewaschen und dann so lange wiederholt mit Aceton ausgekocht, bis der Schmelzpunkt auf 210 bis 212° gestiegen ist. Hierdurch wird das 1,8-Dinitronaphtalin entfernt. An Stelle des Acetons kann man auch Chloroform, Benzol oder Eisessig anwenden. Schliesslich wird das zurückbleibende 1,5-Dinitronaphtalin aus Xylol umkrystallisirt.

¹) Ind. (1887) 10, 216; daselbst findet sich auch die Beschreibung des Nitriapparates und der Herstellung krystallisirten Nitronaphtalins. Um Schwefelsäure zu sparen, empfiehlt Tryller in seinem D. R.-P. Nr. 100 417 die Nitrirung von Naphtalin auf elektrolytischem Wege.



ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Benzol löslich. In allen übrigen üblichen Lösungsmitteln ist es kaum löslich, ebenso auch in kalter, roher Salpetersäure. Aus Eisessig krystallisirt es in Nadeln, welche bei 217° schmelzen. Bei der Reduction mit Schwefelammonium geht es zuerst in Nitroamidonaphtalin (Schmelzp. 118 bis 119°), dann in 1,5-Naphtylendiamin (Schmelzp. 189,5°) über.

Wird das 1,5-Dinitronaphtalin in 5 bis 10 Thle. schwach rauchende Schwefelsäure bei 40 bis 50° eingetragen, so wandelt es sich nach D. R.-P. Nr. 91391 der Badischen Anilin- und Sodafabrik in einen, in Alkalien mit gelber Farbe löslichen, schwefelfreien Körper um. Durch weiteres Nitriren entstehen Tri- und Tetranitronaphtaline¹⁾.



krystallisirt in rhombischen, bei 170° schmelzenden Tafeln. Es ist in Lösungsmitteln leichter löslich als das isomere 1,5-Derivat. 100 Thle. Chloroform lösen bei 19° 1,096 Thle., 100 Thle. Alkohol (von 88 Proc.) 0,1886 Thle. Gegen schwach rauchende Schwefelsäure verhält sich das 1,8-Dinitronaphtalin nach D. R.-P. Nr. 90414 der Badischen Anilin- und Sodafabrik analog wie das isomere 1,5-Derivat.

Mit verdünnten Lösungen von Schwefelnatrium entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 84989 der Badischen Anilin- und Sodafabrik das Echtschwarz B. Durch Nitriren entstehen höhere Nitroderivate des Naphtalins²⁾.

Primäre Amine.

Monamine.

Die Eigenschaften der wichtigsten primären Monamine, der daraus hergestellten Acetyl- und Benzoylverbindungen, sowie der Phenole sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ Vergl. besonders W. Will, Ber. (1895) 28, 367 und die daselbst angeführte Literatur. — ²⁾ Vergl. W. Will, Ber. (1895) 28, 370.