Man sieht, daß der Umtausch von NO_2 gegen NH_2 , den die Orthostellung von zwei Nitrogruppen möglich macht, noch leichter erfolgt, wenn noch eine dritte Nitrogruppe zu einer der beiden vorhandenen in die gleiche Stellung tritt. Die Frage, welche von den beiden obigen Formeln die richtige ist, wird sich zu Gunsten der mir wahrscheinlicher scheinenden ersten entscheiden lassen, falls es gelingt, auch aus ϵ -Dinitrophenol das gleiche Trinitro- und Dinitroamidophenol zu gewinnen. Welche Nitrogruppe durch NH_2 ersetzt wird, wird dann die Constitution des aus dem Dinitroamidophenol mit Salpetrigsäure-Alkohol entstehenden Dinitrophenols ergeben. Mir war es nicht möglich, diese Fragen zu entscheiden, weil die betreffenden Verbindungen immer nur als Nebenproducte in sehr geringer Menge auftreten.

II. Ueber Trinitroderivate des Benzols und Toluols; von Paul Hepp.

1) Trinitrobenzol.

In der Literatur finden sich über Trinitrobenzol schon einige flüchtige Angaben vor. Bei Gelegenheit der Nitrirung von Brombenzol zu Dinitrobrombenzol erwähnt Kekulé *) in einer kurzen Anmerkung, auch Dinitrobenzol lasse sich weiter nitriren. Darauf beschränkt sich aber diese im Jahre 1866 gemachte Mittheilung.

Etwas ausführlicher sind die Angaben von Salkowski und Rehs **), welche nach den von ihnen angeführten Eigen-

*) Diese Annalen 133, 167 Anmerkung.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 371.

schaften wohl Trinitrobenzol unter Händen hatten. Zur sicheren Charakterisirung desselben war aber die Menge nicht ausreichend, auch erhielten sie es bei einer Reaction — Wirkung von Salpetrigäther auf β -Dinitranilin — bei welcher die Bildung von Trinitrobenzol sehr sonderbar erscheint. Man könnte annehmen, das Trinitrobenzol verdanke seine Entstehung kleinen Mengen dem Dinitranilin beigemischten Pikramids, aber dagegen spricht das negative Resultat, welches V. Meyer und Stüber *) erhielten, als sie auf diesem Wege — Einwirkung von Salpetrigäther auf Pikramid — zum Trinitrobenzol gelangen wollten.

Beim Wiederholen des Versuchs von Salkowski und Rehs, wobei ich genau den angegebenen Vorschriften folgte — Ueberführung von β -Dinitrophenolsilber (β -Dinitrophenol hat die Stellung 1,2,6) in das zugehörige Anisol, Umwandlung in Dinitranilin und Behandeln desselben mit Salpetrigäther — erhielt ich ebenfalls ein rothbraunes dickes Oel, dieses aber hatte, selbst nach jahrelangem Stehen, sehr wenig Festes ausgeschieden, und es war mir nicht möglich, Trinitrobenzol daraus zu isoliren.

Durch Nitriren gelingt es indessen verhältnißmäfsig leicht, wie ich schon früher gezeigt habe **), Trinitrobenzol in gröfserer Menge darzustellen. Damals liefs ich das Säuregemisch in zugeschmolzenen Röhren auf Dinitrobenzol einwirken. Die Reaction vollzieht sich aber auch in offenem Gefäfs, wobei folgendermafsen verfahren wurde :

In einen Halbliterkolben, mit angeschmolzener weiter Röhre und passendem Kühler versehen, wurden 40 g Metadinitrobenzol, 120 g rauchende Salpetersäure und 300 g rauchende Schwefelsäure gebracht.

*) Diese Annalen **165**, 187.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9, 402.

Die Salpetersäure wird zweckmäfsig durch Destilliren mit zwei Volumen Schwefelsäure entwässert. Als Schwefelsäure dient am besten die krystallisirte Pyroschwefelsäure des Handels.

Die gewöhnlich ganz klare Lösung des Dinitrobenzols in den Säuren wird im Paraffinbad einen Tag auf 80° und dann zwei Tage auf 120° erwärmt. Bei dieser Temperatur geht die Reaction unter gelindem Sieden und geringer Entwicklung rother Dämpfe vor sich. Man giefst dann die Reactionsmasse in Wasser, wobei stets ein intensiver, zu Thränen reizender, an Chlorpikrin erinnernder Geruch auftritt, filtrirt, wäscht zuerst mit Wasser aus, dann mit verdünntem Natriumcarbonat, um kleine Mengen Nitrosäuren zu entfernen, und krystallisirt aus Alkohol.

In der Regel besteht schon die erste Krystallisation fast ausschliesslich aus Trinitrobenzol, und nach einmaligem Umkrystallisiren wird der Körper in ganz reinem Zustand erhalten.

Aus den Mutterlaugen kann man Di- und Trinitrobenzol entweder durch Krystallisation aus Alkohol von einander trennen, oder — und dies ist weitaus am bequemsten, wenn es auf einen kleinen Verlust nicht ankommt — man setzt zu der alkoholischen Mutterlauge Anilin, wodurch die sehr schwer lösliche Doppelverbindung von Anilin mit Trinitrobenzol in Gestalt eines rothen Krystallbreies ausfällt. Dieser an der Saugpumpe über Glaswolle filtrirt und im Trichter selbst mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, hinterlässt ohne Weiteres reines Trinitrobenzol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2103 g Substanz gaben 0,2581 CO₂ und 0,0297 H₂O.

0,2360 g lieferten 44,5 ccm Stickstoff bei 16,5° und 705 mm Druck.

	Berechnet für C ₆ H ₃ N ₃ O ₆	Gefunden
C	33,80	33,48
H	1,42	1,57
N	19,71	20,29.

Die Ausbeute ist keine quantitative, sie beträgt nur ungefähr 50 pC. des angewandten Dinitrobenzols.

Das Trinitrobenzol löst sich wenig in kaltem Alkohol, weit besser in siedendem, ebenso verhält es sich gegen Eisessig; in Schwefelwasserstoff ist es schwer, in Aether und Aceton leicht, in Benzol sehr leicht löslich, in Benzoldampf sogar zerfließlich und bildet damit eine Molecularverbindung, von der später die Rede sein wird. Kochendes Wasser löst es in geringer Menge auf und selbst in kaltem ist es nicht ganz unlöslich, wie die blutrothe Färbung beweist, welche diese Lösung mit caustischen Alkalien annimmt.

Aus warmer alkoholischer Lösung krystallisirt, bildet es weisse seidenglänzende Blättchen oder farrenkrautartig verzweigte Nadeln; beim langsamen Abdunsten der kalt gesättigten Lösung schiefsen kleine Tafeln an, welche Herr Friedländer zu messen die Güte hatte:

„Krystallsystem: rhombisch:

$$a : b : c = 0,9540 : 1 : 0,7330.$$

Die kleinen, meist undeutlich ausgebildeten Krystalle sind stets nach dem Brachypinakoid dünn tafelförmig ausgebildet und häufig nach der Verticalaxe spießförmig verlängert.

Beobachtet wurden die Formen:

$P(111)$, $\infty \check{P} \infty (010)$, $\infty \bar{P} \infty (100)$, $\infty P(110)$, selten und stets sehr klein $2\check{P}2(121)$ und $\infty \check{P}2(120)$.

	Gemessen	Berechnet
$(111) (\bar{1}\bar{1}1)$	$63^{\circ}34'$	—
$(111) (010)$	$59^{\circ}50'$	—
$(110) (010)$	$46^{\circ}26'$	$46^{\circ}21'$
$(120) (010)$	$27^{\circ}58'$	$27^{\circ}40'$
$(121) (010)$	$28^{\circ}20'$	appr. $28^{\circ}45'$.

Durch (010) sind im monochromatischen Licht die Hyperbelsysteme sichtbar, daher optische Axenebene (010). Weitere optische Untersuchungen liefsen sich der Kleinheit der Krystalle wegen nicht ausführen.“

Der Schmelzpunkt des Trinitrobenzols liegt bei 121 bis 122°. Bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen läßt es sich sublimiren, bei raschem Erhitzen verpufft es.

Mit Wasserdämpfen läßt es sich nicht überdestilliren.

Reduction des Trinitrobenzols.

Versuche mit Schwefelammonium. — Die bis jetzt mit Trinitrobenzol angestellten Reductionsversuche ergaben kein sehr günstiges Resultat. Mit Schwefelammonium in verschiedenster Weise behandelt, lieferte es immer nur eine im Verhältniß zur angewandten verschwindend kleine Menge eines Körpers, der nach seinem Verhalten (Löslichkeit in warmer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure und Fällung aus dieser Lösung durch Wasserzusatz) wohl das erwartete Dinitranilin *) sein dürfte, aber stets beim Versuch ihn zu reinigen zum größten Theil verharzte.

Mit Zinn und Salzsäure. — Etwas besser gestaltete sich die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure; wenn auch die Darstellung der Triamidobase nicht gelang, erhielt ich wenigstens ein wohlcharakterisirtes Zinndoppelsalz. Dabei wurde nach der von Heintzel**) für die Pikrinsäure angegebenen Vorschrift verfahren.

Trinitrobenzol (1 Th.), granulirtes Zinn (4 Th.) und Salzsäure (15 Th.) werden in einem geräumigen Kolben zusammengebracht, auf dem Wasserbad ganz kurze Zeit erwärmt und dann die Reaction abgewartet, welche äußerst stürmisch und unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit vor sich geht. Der klare Kolbeninhalt, von etwas unangegriffenem Zinn abge-

*) Es sollte mit dem von Bantlin (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **II**, 2105) aus Dinitranisol und Ammoniak erhaltenen, nicht näher untersuchten Product identisch sein.

**) Journal für praktische Chemie 1867, 1.

gossen, setzt beim Erkalten (zweckmäfsig wird noch concentrirte Salzsäure hinzugefügt) glänzende körnige Krystalle der Doppelverbindung ab. Jetzt wird über Glaswolle filtrirt, das Salz auf eine Gypsplatte ausgebreitet und unter eine Glocke neben Schwefelsäure und gebranntem Kalk gebracht.

Wendet man bei dieser Operation reine Salzsäure an, so ist der erhaltene Körper von rein weifser Farbe. Er erwies sich als wasserfrei und lieferte bei der Analyse für die Formel $C_6H_3(NH_2)_3(HCl)_3 + SnCl_2$ gut passende Zahlen :

- I. a) 0,402 g Substanz gaben durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und Rösten des Schwefelzinns 0,1438 SnO_2 , entspr. 0,1131 Sn.
- b) Die vom Schwefelzinn abfiltrirte und durch längeres Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreite Lösung gab durch Füllen mit einer stark sauren Silberlösung 0,6657 AgCl und 0,0063 Ag, entspr. 0,1665 Cl.
- II. 0,2745 g Substanz einer anderen Darstellung gaben ebenso 0,0981 SnO_2 , entspr. 0,0772 Sn, und 0,4498 AgCl und 0,0091 Ag, entspr. 0,1143 Cl.

	Berechnet für $C_6H_3N_3SnCl_5$	Gefunden	
		I.	II.
Sn	28,00	28,13	28,12
Cl	41,11	41,48	41,63.

Um aus der Zinnverbindung das salzsaure Triamidobenzol zu gewinnen, wurde in üblicher Weise verfahren, nämlich das in Wasser leicht lösliche Salz in wenig Wasser aufgelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und vom ausgefallenen Schwefelzinn abfiltrirt.

Es war jedoch nicht möglich, aus dem ganz farblosen Filtrat das darin gelöste Triamidobenzolsalz durch Eindampfen in der Wärme zu erhalten, da sowohl im Wasserbad als selbst beim Erhitzen im raschen Wasserstoffstrom die Verbindung unter Bildung schwarzer Producte Zersetzung erlitt und im Rückstand das Vorhandensein größerer Mengen von Salmiak zu constatiren war *).

*) Eine solche durch Salzsäure in der Wärme bewirkte Abspaltung

Durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure und festem Kali erhält man dagegen eine krystallinische weifslliche

der Amidgruppe findet übrigens auch bei dem ganz analogen Triamidophenol statt. Dafür spricht wenigstens die von Sal-kowski (diese Annalen 174, 260) bei der Reduction des Pikramids gemachte Beobachtung. In der Hoffnung zu Tetramido-benzol zu gelangen, liefs er Zinn und Salzsäure auf Pikramid einwirken, fällte mit Schwefelwasserstoff das Zinn aus und „dampfte unter lebhaftem Kochen die entzinnte Lösung ein.“ So erhielt er statt des erwarteten Tetramidobenzols die salzsauren und schwefelsauren Salze einer Base, welcher seinen Analysen nach die Formel $C_6H_7(NH_2)_3(OH)_2$ zukommt. Sie wäre demnach als Tetramidobenzol aufzufassen, in welchem zwei Amidgruppen durch Hydroxyl ersetzt sind.

Nun sieht man aber keinen anderen Grund, weshalb beim Pikramid zwei Amidgruppen abgespalten werden, während die Reduction von Pikrinsäure zu Triamidophenol ganz regelmäfsig von statten geht, als dafs im ersten Fall unter lebhaftem Kochen die Lösung eingedampft wurde, im letzteren nach Angabe von Heintzel, das salzsaure Salz aus der vom Zinn befreiten Lösung durch Zusatz des mehrfachen Volumens Salzsäure in der Kälte ausgefällt wird. Dafs bei analoger Behandlungsweise Pikramid keine so tief eingreifende Zersetzung erleiden würde, war daher von vornherein wahrscheinlich, und wurde auch durch das Experiment bestätigt. Pikramid gab der Reduction unterworfen dasselbe Product wie Pikrinsäure, nämlich Triamidophenol.

15 g ganz reinen Pikramids vom Schmelzpunkt 186° wurden mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn als Schwefelzinn entfernt und die filtrirte klare Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Hierbei entstand eine sehr reichliche Ausscheidung blendend weifser Nadeln, welche nach dem Filtriren über Glaswolle und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure und gebranntem Kalk folgende Zahlen bei der Chlorbestimmung lieferten:

0,4577 g Substanz gaben 0,7876 AgCl und 0,0044 Ag, entsprechend 0,1963 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_7(NH_2)_3(HCl)_3OH$	
Cl	42,85	42,88.

Die concentrirte wässrige Lösung des in Wasser sehr löslichen Salzes gab beim Versetzen mit Schwefelsäure und Alkohol einen weifsen käsigen Niederschlag, welcher filtrirt und getrocknet die für schwefelsaures Triamidophenol geforderten Zahlen lieferte.

Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich, sich mit dem Nef'sler'schen Reagens als völlig frei von Ammoniak erwies und ohne Zweifel aus dem gesuchten salzsauren Triamidobenzol besteht.

Zur Unterscheidung vom Triamidophenol ist wichtig, daß weder die Lösung des im Vacuum abgedunsteten salzsauren Salzes, noch die frische vom Zinn befreite Lösung durch Eisenchlorid eine blaue Färbung annimmt.

Bekanntlich werden die Lösungen, sowohl des Triamidophenols von Heintzel, als des angeblich von Lautemann *) und nach ihm von Gauhe **) aus Pikrinsäure dargestellten Triamidobenzols, durch dieses Reagens tief blau gefärbt ***);

I. 0,1595 g Substanz gaben mit BaCl_2 0,1908 BaSO_4 , entsprechend 0,0262 S.

II. 0,3612 g Substanz gaben 0,4274 BaSO_4 , entsprechend 0,0587 S.

	Berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_3\text{OH}]_2(\text{SO}_4\text{H}_2)_3$	Gefunden	
		I.	II.
S	16,78	16,43	16,25.

Beide Salze, sowohl das schwefelsaure als das salzsaure, ertheilen einer großen Menge gewöhnlichen Wassers eine blaue Färbung; ihre concentrirte Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine Ausscheidung tiefblauer glänzender Krystalle (das von Heintzel beschriebene salzsaure Amidodüimidophenol); kurz, es unterliegt keinem Zweifel, daß man es hier mit Triamidophenol zu thun hat.

*) Diese Annalen **125**, 1.

) Journal für praktische Chemie **2, 303 (1867).

***) Da die Hydroxylgruppe bei der Bildung des blauen Products eine Rolle zu spielen scheint, so wäre möglicherweise dieser von Kekulé und von Heintzel für Amidodüimidophenol gehaltene Körper als Diamidochinonimid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_4(\text{NH})_2\text{OH}$:

anzusehen, entsprechend dem von Hirsch (Inauguraldissertation, Straßburg) aus Paramidophenol erhaltenen Chinouchlorimid:

ein aus Pikrinsäure abstammendes Triamidobenzol sollte aber identisch sein mit dem aus Trinitrobenzol abgeleiteten, da, wie später gezeigt wird, in beiden Körpern die Nitrogruppen dieselbe Stellung einnehmen.

Oxydation des Trinitrobenzols.

Bessere Resultate als die Reduction ergab die Oxydation des Trinitrobenzols, welche zugleich die noch offene Frage nach der Constitution desselben zu erledigen gestattete.

Den Zusammenhang des Trinitrobenzols mit der Pikrinsäure hatte ich schon längst vermuthet, auch diese Vermuthung vor mehr als zwei Jahren im „Bulletin de la Société chimique“ ausgesprochen, und es war nun die Aufgabe, den experimentellen Beweis dafür zu liefern.

Nach einer Reihe von mit verschiedenen Oxydationsmitteln fruchtlos ausgeführten Versuchen fand ich endlich im Ferricyankalium ein Agens, welches mir die gestellte Aufgabe zu lösen erlaubte. Durch Erwärmen mit Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung (es muß Soda angewandt werden, da Natronlauge Trinitrobenzol angreift), wird dieses glatt und

Das Amidodiimidohydroxyphenol von Heintzel :

aus ersterem durch Kochen mit verdünnten Säuren erhalten, könnte dann als Diamidochinon $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{O}$ betrachtet werden. Letztere Formel ist um ein Atom Wasserstoff ärmer als die von Heintzel angenommene, was jedoch in der procentischen Zusammensetzung keine wesentliche Aenderung hervorbringt.

Die Reaction wäre auszudrücken durch das Schema :

bei gut geleiteter Operation ohne merkliche Bildung von Nebenproducten zu Pikrinsäure oxydirt.

Es wurden 2 g Trinitrobenzol mit ungefähr 200 cbcm einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium zum Sieden erhitzt, in kleinen Portionen 7 g Ferricyankalium — nahezu die berechnete Menge — in Wasser gelöst hinzugegeben und die Flüssigkeit fünf Minuten etwa im Kochen erhalten, wobei sie eine gelbrothe Farbe annahm.

Dann wurde von etwas unangegriffen gebliebenem Trinitrobenzol abgegossen, das Gelöste mit Aether ausgezogen, die Flüssigkeit angesäuert und mit Aether extrahirt. Auf dem Wasserbad abdestillirt, hinterliefs dieser krystallinische gelbe Krusten, welche durch Lösen in Wasser und Zusatz von Chlorkaliumlösung in die charakteristischen langen, gelben, schwerlöslichen Nadeln des Kaliumsalzes der Pikrinsäure übergeführt wurden.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffte das Salz mit grofser Gewalt; es war wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,289 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 0,092 SO_4K_2 , entsprechend 0,0412 K.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OK}$	Gefunden
K	14,61	14,27.

Aus dem übrigen Theil wurde mittelst Schwefelsäure und Alkohol die Säure frei gemacht und in Form von langen, fast farblosen, abgeplatteten Nadeln aus Wasser krystallisirt erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 121 bis 122°, während er für die Pikrinsäure zu 122,5° angegeben wird.

Wenn man die Mischung, statt wie oben etwa fünf Minuten, längere Zeit im Sieden erhält, so verschwindet das Trinitrobenzol vollständig, allein die Lösung nimmt eine schmutzig dunkelbraune Farbe an, an den Wänden des Gefäßes setzen sich schwarze Harztropfen fest und nach dem Ansäuern ex-

trahirt Aether ein dunkles Oel, welches sich nur schwer reinigen läßt.

Diese Zersetzung ist sehr wahrscheinlich auf die Wirkung des Oxydationsmittels auf die gebildete Pikrinsäure zurückzuführen. In der That wird reine Pikrinsäure unter den angegebenen Verhältnissen sehr bald von diesem angegriffen, wie man aus dem bedeutenden Niederschlag von Berlinerblau entnehmen kann, welchen die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Eisenchlorid giebt. Allein die Reaction scheint keine einfach verlaufende zu sein, wenigstens erhielt ich neben dem Kaliumsalz der unveränderten Pikrinsäure nur ein schmieriges, wenig zur weiteren Untersuchung einladendes Product.

Es schien mir von Interesse, zu erproben, ob das Dinitrobenzol dem Trinitrobenzol analog eine Oxydation erleidet, oder ob die Anwesenheit dreier Nitrogruppen zur Vollführung der Reaction nöthig sei. Der Versuch lehrte, daß, während beim Trinitrobenzol fast die ganze Menge der angewandten Substanz in kurzer Zeit umgewandelt wird, beim Dinitrokörper zwar auch, aber nur äußerst langsam eine Oxydation erfolgt. Immer bleibt der bei weitem größte Theil unangegriffen zurück.

Nach einigen Vorversuchen fand ich es zweckmäßig, folgendermaßen zu verfahren: 10 g ganz reinen Metadinitrobenzols vom Schmelzpunkt 90 bis 91° (nach Körner*) liegt der corrigirte Schmelzpunkt bei 89,8°) wurden mit 4 Liter Wasser und ungefähr einem halben Liter zehnprocentiger Natronlauge in einen Kolben gebracht, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, alsdann in kleinen Portionen 80 g gepulvertes Ferricyankalium zugegeben und das Kochen etwa eine Stunde fortgesetzt.

*) Jahresbericht für 1875, 299. — Wundt (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft) giebt den Schmelzpunkt zu 91° an.

Um nur irgend erhebliche Mengen von Dinitrophenol zu erhalten, muß man das Product verschiedener solcher Operationen vereinigen und zusammen weiter verarbeiten.

Die röthlichgelbe Lösung wurde dann angesäuert, nach dem Erkalten vom auskrystallisirten Dinitrobenzol abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug abdestillirt, zu dem erhaltenen Rückstand Wasser, Baryumcarbonat und Thierkohle zugegeben und einige Zeit kochen gelassen.

Aus der filtrirten, nunmehr schön orangefarbigten Flüssigkeit, aus der man mit Aether etwas noch gelöstes Dinitrobenzol entfernt hat, erhält man durch Eindampfen ein Gemisch von zwei Baryumsalzen, welche mittelst Alkohol getrennt wurden.

Das in diesem Lösungsmittel unlösliche Salz krystallisirt aus Wasser in goldgelben, schön ausgebildeten prismatischen Nadeln und gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1408 g lufttrockenes Salz 12 Stunden bei 160 bis 170° im Luftbad erhitzt, verloren 0,0062 Wasser und gaben 0,0639 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	
H_2O	3,5	4,4
Ba	27,24	27,88.

Der Wassergehalt sowie der Habitus der Krystalle stimmen vollständig für β -Dinitrophenolbaryum. Keinen Zweifel über dessen Identität läßt die aus dem Salz abgeschiedene Säure. Sie krystallisirte aus Wasser in langen, feinen, hellgelben Nadeln und besaß den Schmelzpunkt 63°, den auch Hübner und Schneider *) in ihrer ausführlichen Arbeit für β -Dinitrophenol angeben. Das zweite in Alkohol lösliche Salz war der geringen Quantität wegen nicht vollständig von dem β -Salz zu trennen, es wurde deshalb mit Salzsäure zer-

*) Diese Annalen 187, 89.

setzt und der Niederschlag mehrmals aus Wasser krystallisirt. So wurden zuletzt sehr dünne, fast farblose Blättchen erhalten, die bei 113° , dem Schmelzpunkt des α -Dinitrophenols (113 bis 114°), schmolzen und ohne Zweifel als α -Dinitrophenol anzusehen sind.

Aus Meta-Dinitrobenzol entstehen also bei der Oxydation dieselben Dinitrophenole, welche man auch beim Nitriren des Phenols erhält.

Interessant wäre es zu erfahren, ob in ähnlicher Weise das Mononitrobenzol die beiden Nitrophenole Ortho- und Para-liefern würde. Versuche, die ich zu diesem Zweck anstellte, ergaben kein Resultat, da Nitrobenzol von dem so schwach wirkenden Oxydationsmittel nicht merklich mehr angegriffen wird.

Bei diesen Experimenten tritt der Einfluss der Nitrogruppe auf die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome im Benzol deutlich hervor.

Wie im halogensubstituirten Benzol die Festigkeit, mit welcher das Halogen gebunden ist, bei steigender Nitrirung abnimmt (ein bekanntes Beispiel ist die Reihe vom Chlorbenzol zum Pikrylchlorid), so tritt beim Benzol selbst mit zunehmender Zahl der Nitrogruppen Lockerung der Wasserstoffatome ein.

Additionsproducte des Trinitrobenzols mit aromatischen Aminen.

Trinitrobenzol-Anilin. — Schon oben erwähnte ich die Verbindung, die man erhält, wenn zu einer kalten alkoholischen Lösung des Trinitrobenzols Anilin zugegeben wird. Dabei färbt sich zunächst die Lösung dunkelroth und es entsteht bald, beim Umrühren mit dem Glasstabe sofort, ein rother krystallinischer Niederschlag, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. War die Lösung warm, so krystallisirt beim Erkalten die

Verbindung in feinen, mehrere Centimeter langen, orangerothern glänzenden Nadeln heraus.

Dafs hier eine Molecularverbindung vorliegen müsse, ergab sich sehr bald aus den Eigenschaften des Körpers. An der Luft liegend, verlor er nach und nach seine rothe Farbe und hinterliess nach längerer Zeit eine weisse Substanz, welche das Verhalten des Trinitrobenzols zeigte und auch nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt besafs. Diese Zersetzung erfolgte rascher beim Erwärmen im Luftbad; sie fand momentan statt beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren. An ein Umkrystallisiren aus Alkohol war nicht zu denken, da beim blofsen Auswaschen damit Zersetzung eintrat.

Aus Benzol dagegen, worin die Verbindung in der Wärme ziemlich löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten in Gestalt von prachtvollen, glänzenden, in der Farbe dem Azobenzol ähnlichen Blättchen aus. Zum Aufbewahren wurde sie im Chlorcalciumexsiccator neben eine mit Anilin gefüllte Schale gestellt.

Wie folgende Analysen beweisen, ist der Körper als die Verbindung von Anilin mit Trinitrobenzol zu gleichen Moleculen zu betrachten und es kommt ihm die Formel $C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5NH_2$ zu.

0,1968 g gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 32 cbem Stickstoff bei 18° und 760,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5NH_2$	
N	18,30	18,76

Andererseits wurde durch Zerlegung der Verbindung die Menge des darin enthaltenen Trinitrobenzols direct bestimmt.

0,5795 wurden in einem Becherglas mit verdünnter Salzsäure übergossen, das dadurch vom Anilin befreite Trinitrobenzol auf ein gewogenes Filtrum gebracht und das im Filtrat gelöste mit reinem Aether ausgezogen. Sowohl das Filtrum als der vom Aether hinterlassene Rückstand wurden bei 100° getrocknet und gewogen. Das Gewicht des gesammten Trinitrobenzols betrug 0,415 g.

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_7N$	Gefunden
$C_6H_3(NO_2)_3$	69,61	69,46

Das Trinitrobenzol-Anilin schmilzt bei 123 bis 124°.

Trinitrobenzol-Dimethylanilin. — Ganz analog mit der Anilinverbindung ist diejenige des Trinitrobenzols mit Dimethylanilin.

Man erhält sie in entsprechender Weise durch Hinzufügen von Dimethylanilin zu einer alkoholischen Lösung von Trinitrobenzol in der Form von sehr schönen dunkelvioletten glänzenden Nadeln, welche sich auch an der Luft bald zersetzen.

Diese, nach dem bei der Anilinverbindung beschriebenen Verfahren der Analyse unterworfen, lieferten für die Formel $C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5N(CH_3)_2$ sehr gut stimmende Zahlen.

0,635 g gaben 0,404 Trinitrobenzol.

	Berechnet	Gefunden
$C_6H_3(NO_2)_3$	63,77	63,62.

In Alkohol ist das Trinitrobenzol-Dimethylanilin etwa gleich schwer löslich wie die vorige Verbindung, von Benzol wird es leichter aufgenommen und krystallisirt ebenfalls unverändert daraus.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 106 bis 108°.

Außer diesen beiden Verbindungen des Trinitrobenzols wurden noch in gleicher Weise dargestellt, aber nicht analysirt, das *Trinitrobenzol-Orthotoluidin* und das *Trinitrobenzol-Paratoluidin*, beide in rothen langen Nadeln, und das *Trinitrobenzol-Metaphenylendiamin*, in kleinen schwarzvioletten Körnern krystallisirend.

Das Pikramid zeigt den aromatischen Aminen gegenüber ein dem Trinitrobenzol völlig analoges Verhalten; mit Anilin, Dimethylanilin, Ortho- und Paratoluidin giebt es Verbindungen, welche schon von M e r t e n s *) ausführlich beschrieben wurden.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 843.

Das Erscheinen dieser Abhandlung veranlafste mich damals, in einer kurzen Notiz *) die von mir über die Additionsfähigkeit des Pikramids, Trinitro-benzols und -toluols gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen, und will ich hier nur dasjenige mittheilen, was der Arbeit von Mertens als Ergänzung dienen kann. Es wurden von mir dargestellt das

Pikramid-Anilin. Glänzende dunkelrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 123 bis 125°. Zur Analyse wurden sie mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das rückständige Pikramid abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

0,3872 g hinterließen 0,273 Pikramid.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5(NO_2)_3NH_2 \cdot C_6H_7N$	
$C_6H_5(NO_2)_3NH_2$	71,03	70,50.

und das :

Pikramid-Dimethylanilin. Schwarzblaue, sehr glänzende Krystalle, welche bei 139 bis 141° schmolzen.

0,378 g gaben 0,2441 Pikramid.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5(NO_2)_3NH_2 \cdot C_6H_{11}N$	
$C_6H_5(NO_2)_3NH_2$	65,32	64,58.

Beide Körper sind wie die entsprechenden Trinitrobenzolverbindungen sehr unbeständig; schon beim Liegen an der Luft verflüchtigen sich allmählig die Basen und es bleibt gelbes Pikramid zurück (während nach den Angaben von Mertens diese Verbindungen an der Luft beständig sein sollen).

Auch mit Kohlenwasserstoffen vereinigt sich das Trinitrobenzol zu gut charakterisirten Molecularverbindungen (siehe die folgende Abhandlung).

Von sonstigen Reactionen des Trinitrobenzols sind noch hervorzuheben die Wirkung der Alkalien und des Cyankaliums.

Eine Spur Trinitrobenzol in Natronlauge, Kalilauge oder

*) Bulletin de la Société chimique, 1878, 2, 4.

Ammoniak gebracht, ertheilt der Flüssigkeit eine blutrothe Färbung; wird eine gröfsere Menge davon mit wässriger Natronlauge oder Barythydrat erwärmt, so geht allmählig Alles in Lösung und im Reactionsproduct sind bedeutende Quantitäten salpetrigsauren Salzes nachzuweisen. Die nunmehr braunroth gefärbte Lösung giebt beim Ansäuern einen voluminösen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag; es gelang aber trotz aller Bemühungen nicht, auf diese Weise ein krystallisirtes Product zu erhalten.

Bringt man dagegen alkoholische Lösungen von Trinitrobenzol und Kalihydrat, im Verhältnifs von einem Molecul des ersteren zu zwei Moleculen Alkali, zusammen, läfst kurze Zeit stehen und extrahirt nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern die Flüssigkeit mit Aether, so erhält man, allerdings in sehr geringer Menge, einen Körper, der die Eigenschaften eines nitrirten Phenols besitzt.

Bei der Einwirkung von Cyankalium in concentrirter wässriger Lösung auf eine warme alkoholische Lösung von Trinitrobenzol entsteht unter heftiger Reaction ein schwarzes Kaliumsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich ist und aus der wässrigen Lösung sowohl mittelst Alkohol als mittelst concentrirter Potaschelösung so gut wie vollständig ausgefällt wird, bis jetzt aber nicht in krystallinischem Zustande erhalten wurde.

Die dunkelbraunschwarz gefärbte Lösung des durch mehrfaches Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigten Kaliumsalzes giebt mit Baryum-, Blei- und Silbersalzen sehr schwer lösliche schwarze Niederschläge; beim Ansäuern mit Essigsäure wird daraus die Säure in Gestalt schwarzbrauner Flocken abgeschieden.

Es gelang mir nicht, Trinitrobenzol durch Behandeln mit dem obigen Nitrirungsgemisch weiter zu nitriren.

Nach dreitägigem Erhitzen auf 130 bis 140° von 1 g

Trinitrobenzol mit 20 g eines Gemisches von zwei Volumen Pyroschwefelsäure und einem Volumen concentrirtester Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr, waren 0,7 g unverändert geblieben. Daneben war nicht die Spur eines andern Körpers aufzufinden.

Ich gelangte zu keinem besseren Resultate, als ich nach dem Vorgange von V. Meyer und Stüber*) Silbernitrit auf Pikrylchlorid einwirken liefs. Auch würde ich dieses fruchtlosen Versuches nicht erwähnen, wenn ich nicht dabei die Beobachtung gemacht hätte, dafs Jodkalium in alkoholischer Lösung auf Pikrylchlorid unter Bildung eines in goldgelben Nadeln krystallisirenden Körpers vom Schmelzpunkt 164° einwirkt. Dieser wird durch Kochen mit Kalilauge (nicht mit Sodaaösung) zersetzt und liefert dabei Jodkalium und pikrinsaures Kalium, ist demnach ohne Zweifel Trinitrojodbenzol.

Nitrirung des Paradinitrobenzols.

Durch Nitriren des Paradinitrobenzols stand die Bildung nur eines einzigen und zwar des 1. 2. 4 Derivates zu erwarten. Es war mir nicht möglich, dieses Trinitrobenzol in vollständig reinem Zustand zu isoliren, doch zeigen meine Versuche mit ziemlicher Sicherheit, dafs ein solches wirklich entsteht und dafs ihm die von der Theorie geforderte Stellung der Nitrogruppen zukommt.

Wird ganz reines Paradinitrobenzol**) vom Schmelzpunkt 171° mit Salpetersäure und Pyroschwefelsäure in dem für die Nitrirung des Metadinitrobenzols angegebenen Verhältnifs zusammengebracht, 24 Stunden in gelindem Sieden erhalten und

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 205.

**) Bei seiner Darstellung kann man zur Trennung des Meta- und Paraderivats mit Vortheil die Eigenschaft des letzteren benutzen, mit Naphtalin eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung zu geben.

dann die Mischung in Wasser gegossen, so entsteht ein weißer, fast ausschließlich aus unangegriffenem Paradinitrobenzol gebildeter Niederschlag; aus der davon abfiltrirten sauren Flüssigkeit extrahirt Aether ein Oel, welches an Soda-lösung ziemlich bedeutende Mengen einer gelben, krystallisirbaren, nicht näher untersuchten Säure abgiebt*).

Der in Soda unlösliche Theil des Oels muß neben in Lösung gehaltenem Paradinitrobenzol hauptsächlich aus Trinitrobenzol bestehen. Trotz der so großen Schwerlöslichkeit des Dinitrobenzols und der auffallend leichten Löslichkeit des vermuthlichen Trinitrobenzols, wollte mir eine Trennung beider Körper nicht glücken. In allen Lösungsmitteln, sogar in verhältnißmäßig wenig kochendem Wasser, wurde die Auflösung des Paradinitrobenzols durch die Gegenwart der übrigen Bestandtheile des Oeles bedingt und beim Erkaltenlassen der heifs gesättigten Lösungen sowohl, wie beim langsamen Verdunsten in der Kälte fiel das Gelöste in flüssigem Zustande heraus. Nur im Vacuum sonderten sich allmählig Körner von Paradinitrobenzol ab.

Ich begnügte mich daher, nachdem ich mich zuvor von der vollständigen Indifferenz des Paradinitrobenzols dem alkoholischen Ammoniak, dem Anilin und der kochenden Natronlauge gegenüber vergewissert hatte, diese Reagentien auf das Oel wirken zu lassen.

Mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak zusammengebracht löste sich das Oel unter Entwicklung von Gasblasen bald auf; die Flüssigkeit erwärmte sich etwas und nahm eine dunkelrothe Färbung an. Nach dem Aufhören der Reaction wurde die Lösung noch ganz kurze Zeit im Wasserbade digerirt und dann sich selbst überlassen. Schon beim Erkalten setzte sich

*) Bei der Nitrirung des Meta- und des Orthodinitrobenzols wurde ebenfalls das Auftreten kleiner Mengen von Nitrosäure beobachtet.

ein gelber krystallinischer Körper ab, welcher in Alkohol gelöst in Gestalt von kleinen glänzenden Körnern vom Schmelzpunkt 175° auskrystallisirte. Schmelzpunkt, Habitus der Krystalle und Löslichkeitsverhältnisse sind vollständig die des längst bekannten α -Dinitranilins (1. 2. 4); auch gab eine Verbrennung die von der Formel $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ geforderten Zahlen.

0,149 g lieferten 0,0445 H_2O und 0,2155 CO_2 .

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$	Gefunden
C	39,35	39,44
H	2,73	3,32.

Eine zweite Portion des Oeles wurde in Alkohol gelöst und die Lösung nach Zusatz von Anilin einige Zeit im Sieden erhalten. Beim Stehen über Nacht hatten sich lange feine rothe Nadeln ausgeschieden, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 153° schmolzen und bei einer Stickstoffbestimmung folgende für die Formel $C_6H_3(NO_2)_2NHC_6H_5$ gut stimmende Zahlen ergaben.

0,139 g gaben bei 24° und 756,5 mm Druck 20 chem Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	16,21	16,06.

Nach Eigenschaften und Zusammensetzung ist der Körper das zuerst von Clemm *) durch Einwirkung von α -Dinitrobrombenzol auf Anilin dargestellte Dinitrodiphenylamin, dessen Schmelzpunkt von Clemm zu 153° , von Willgerodt **) zu 156 bis 157° angegeben wurde.

Mit verdünnter Natronlauge kurze Zeit gekocht, löste sich das Oel unter Zurücklassung geringer Mengen eines weissen, auch unter kochendem Wasser nunmehr festen Körpers (Paradinitrobenzol). Die schön orangerothe klare Lösung gab nach dem Ansäuern an Aether einen aus Wasser in gelblichweissen

*) Journal für practische Chemie 1870, 1.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 977.

dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 112° krystallisirenden Körper ab. α -Dinitrophenol bildet fast weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 114° .

Fasst man diese Thatsachen zusammen, so kann es wohl nicht bezweifelt werden, dafs beim Nitriren des Paradinitrobenzols ein 1, 2, 4-Trinitroderivat wirklich entsteht.

2) Trinitrotoluole.

Von den Trinitroderivaten des Toluols sind bis jetzt zwei beschrieben worden : das Wilbrand'sche *), welches erhalten wurde durch mehrtägiges Kochen von Toluol mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure und mit dessen Studium sich Tiemann **) etwas eingehender beschäftigt hat, ich will dieses als α -Trinitrotoluol bezeichnen, und das γ -Trinitrotoluol von Beilstein und Kuhlberg ***), so benannt, weil es durch Nitrirung ihres γ -(Meta)Nitrotoluols dargestellt wurde.

α -Trinitrotoluol.

Das α -Trinitrotoluol zeigt sowohl in Bezug auf Habitus der Krystalle und Krystallform, als auf Additionsfähigkeit zu Aminen grosse Analogie mit dem Trinitrobenzol.

Die von Herrn Friedländer freundlichst unternommene krystallographische Untersuchung ergab folgende Resultate :
„Krystallsystem : rhombisch.

$$a : b : c = 0,7586 : 1 : 0,5970.$$

Die Krystalle sind denen des Trinitrobenzols sehr ähnlich, nach b dünn tafelförmig ausgebildet.

Beobachtete Flächen :

$$\infty P (110), \infty P \infty (010), \infty P 2 (210), \check{P} \infty (011).$$

*) Diese Annalen **133**, 178.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 217 und **223**.

***) Diese Annalen **155**, 26.

	Gemessen	Berechnet
(110) (010)	52°49'	—
(011) (010)	59°10'	—
(210) (010)	69°26'	69°14'

Optische Axenebene (001), b erste Mittellinie; an einer natürlichen Platte nach $\infty \tilde{P} \infty$ wurden folgende Axenwinkel in Luft beobachtet :

2 E a für Li-Licht	=	106°25'
" Na- "	=	108°55'
" Tl- "	=	110°58'

Doppelbrechung negativ.“

Von Molecularverbindungen des α -Trinitrotoluols mit Aminen wurden diejenigen mit Anilin und Dimethylanilin dargestellt.

Sie werden auf ganz gleiche Art erhalten wie die Verbindungen des Trinitrobenzols, und alles, was bei diesen über Darstellung, Zersetzung an der Luft und durch verdünnte Säuren gesagt wurde, behält auch hier seine Geltung.

Das α -Trinitrotoluol-Anilin krystallisirt in langen, glänzenden, rothen Nadeln, welche von der entsprechenden Trinitrobenzolverbindung dem Aeufsern nach nicht zu unterscheiden sind. Sie schmelzen bei 83 bis 84° und gaben bei einer in derselben Weise wie beim Trinitrobenzol-Anilin ausgeführten Analyse folgende zur Formel

führende Zahlen :

0,6835 g hinterliessen 0,484 Trinitrotoluol.

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	70,94	70,81

α -Trinitrotoluol-Dimethylanilin bildet feine lange dunkelviolette Nadeln und ist, wie das Trinitrotoluol-Anilin, in Alkohol sehr schwer löslich. Die Verbindung wurde nicht analysirt, hat aber ohne Zweifel dieselbe Zusammensetzung wie die Anilinverbindung.

Das α -Trinitrotoluol verbindet sich auch mit Kohlenwasserstoffen (siehe die folgende Abhandlung).

γ-Trinitrotoluol.

Der Theorie nach ist beim Nitriren des Metanitrotoluols die Bildung von nicht weniger als fünf Trinitrotoluolen (von den sechs überhaupt möglichen) zu erwarten. Beilstein und Kuhlberg erhielten, wie schon angegeben, ein Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 76 bis 80°, dessen Einheitlichkeit sie aber selbst bezweifeln, obwohl sie eine Löslichkeitsbestimmung davon ausführten: „Wahrscheinlich,“ sagen sie, „war die kleine Menge unserer Substanz noch ein Gemenge.“

In der That ist es mir gelungen nachzuweisen, daß aus Metanitrotoluol wenigstens zwei Trinitrotoluole entstehen.

Metanitrotoluol (2 Th.) wurde mit 10 Th. concentrirtester, mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure destillirter Salpetersäure in einem Kolben zusammengebracht, nach Aufhören der heftigen Reaction wurden unter Abkühlen 25 Th. rauchender Schwefelsäure zugegeben und dann das Gemisch einen Tag lang in gelindem Sieden erhalten.

Der durch Wasser erzeugte weisse Niederschlag erwies sich als ein Gemenge, aus welchem mit ziemlicher Leichtigkeit zwei Körper abgeschieden werden konnten, ein schwerer lösliches Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 104°, für welches ich die von Beilstein gewählte Bezeichnung *γ-Trinitrotoluol* beibehalte, und ein Isomeres vom Schmelzpunkt 112°, welches ich als *β-Trinitrotoluol* bezeichnen will.

Das *γ-Trinitrotoluol* wird von seinem Isomeren durch Krystallisiren aus Alkohol getrennt, oder indem man das Gemisch beider mit Schwefelkohlenstoff auszieht und den zum größten Theil aus der *γ*-Modification bestehenden Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält beim Erkalten der heifsgesättigten alkoholischen Lösung gelblichweisse, sehr harte und glänzende, compacte Krystalle von rautenförmiger Gestalt.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 104°

Eine Verbrennung lieferte die der Formel $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ entsprechenden Zahlen :

0,2665 g gaben 0,366 CO_2 und 0,062 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	37,00	37,38
H	2,20	2,58.

In kaltem Alkohol ist es sehr wenig löslich, in heissem sowie in heissem Eisessig viel leichter; leicht löst es sich in Aether, Benzol und Aceton. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösungen bilden sich gut ausgebildete Krystalle, welche Herr Friedländer zu messen die Güte hatte :

„Krystallsystem : rhombisch.

$$a : b : c = 0,9373 : 1 : 0,6724.$$

Der Körper krystallisirt aus Aceton in sechsseitigen, nach dem Brachypinakoid ausgebildeten gelblichen Täfelchen, welche nur schmale Randflächen besitzen.

Beobachtete Formen :

$$\infty \bar{P} \infty (010), P (111), \infty \bar{P} 2 (120), 2 \bar{P} \infty (021), 0 P (001)$$

	Gemessen	Berechnet
(111) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	57°18'	—
(111) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	61°32'	—
(111) (111)	91°1'	90°58'
(120) ($\bar{1}\bar{2}\bar{0}$)	50°7'	50°13'
(120) (111)	48°6'	47°44'
(120) (010)	65°11'	64°58'
(111) (010)	61°22'	61°21'
(010) (021)	36°35'	36°28'

Optische Axenebene (100), c erste Mittellinie.

Die Axen sind weder in Luft noch in Oel sichtbar; in Schwefelkohlenstoff gab eine natürliche Platte nach $\infty \bar{P} \infty$ für Na-Licht $2 H_0 = 82^\circ 40'$.

Der Brechungsindex des Schwefelkohlenstoffs betrug bei der Temperatur der Beobachtung (18°) $n = 1,62906$ für Na.

Die Dispersion der Axen ist äusserst gering, $v > \rho$.

Die Doppelbrechung ist positiv und sehr stark.“

Das γ -Trinitrotoluol verbindet sich ebenfalls mit Kohlenwasserstoffen. Mit Anilin und anderen Basen giebt es aber nicht, wie das Trinitrobenzol und α -Trinitrotoluol, einfache Anlagerungsproducte, sondern es reagirt damit.

γ -Dinitrotoluidin.

γ -Trinitrotoluol mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak übergossen, ertheilt zunächst der Flüssigkeit eine tief blaugrüne Färbung. Nach einiger Zeit wechselt die Farbe von blaugrün zu rothbraun und man sieht einige Gasblasen sich entwickeln. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatte die Mischung eine dunkelbraune Farbe angenommen und das Trinitrotoluol, welches am Boden des Gefäßes lag, hatte sich in eine braune Krystallmasse verwandelt. Als die beste Methode der Reinigung für diesen Körper erwies sich das Unkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle. In diesem Lösungsmittel ist er in der Wärme leicht löslich, schwer löslich dagegen in der Kälte und krystallisirt daraus beim Erkalten in Gestalt von kleinen harten, gut ausgebildeten, augenscheinlich dem rhombischen System angehörenden, goldgelben Krystallen.

Der Analyse unterworfen, gaben diese für die Formel $C_6H_2(NO_2)_2NH_2CH_3$ gut stimmende Zahlen.

0,167 g gaben 0,262 CO_2 und 0,0587 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	42,64	42,78
H	3,55	3,90.

Die Reaction hat also ohne Zweifel nach der Gleichung :
 $C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + 2 NH_3 = C_6H_2CH_3(NO_2)_2NH_2 + NH_4NO_2$
 stattgefunden.

Der Schmelzpunkt des γ -Dinitrotoluidins liegt bei 192 bis 193°. Es ist in fast allen Lösungsmitteln, wie Alkohol (selbst siedendem), Aether, Benzol, kaltem Eisessig, sehr schwer löslich, in heißem Eisessig dagegen leichter löslich; das beste Lösungsmittel ist Aceton.

Mit wässriger Natronlauge gekocht löst es sich allmählig unter Rothfärbung der Flüssigkeit. Wahrscheinlich entsteht dabei derselbe Körper, der sich auch aus γ -Trinitrotoluol und Natronlauge bildet.

γ -Dinitrotolylphenylamin.

Wird zu einer heißen alkoholischen Lösung von γ -Trinitrotoluol Anilin gesetzt und die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten, so krystallisirt nach einigen Stunden ein Körper in Gestalt von orangefarbigen Nadeln aus der Lösung heraus. Aus Alkohol, in welchem die Krystalle in der Kälte schwer löslich sind, umkrystallisirt, zeigten sie den Schmelzpunkt 142° .

Bei der Verbrennung wurden Zahlen gefunden, welche der Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ entsprechen.

0,245 g gaben 0,5155 CO_2 und 0,102 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	57,15	57,39
H	4,03	4,62.

In der ersten Mutterlauge von diesen Krystallen war sehr wahrscheinlich eine Diazoverbindung enthalten, wenigstens deutete darauf die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure stattfindende Gasentwicklung hin. Es scheint, als ob die Reaction nach der Gleichung :

Beim Uebergießen mit Natronlauge nimmt das γ -Trinitrotoluol sofort eine rothe Färbung an; beim Erwärmen damit giebt es eine rothbraune Lösung, in welcher reichliche Mengen salpetrigsauren Salzes nachzuweisen sind und löst sich allmählig, bis auf einen sehr kleinen Rest, welcher nicht merklich mehr von Natronlauge angegriffen wird, darin auf.

Die tiefgefärbte Lösung gab beim Ansäuern einen volu-

minösen dunkelbraunen Niederschlag, mit dem nichts anzu-
fangen war.

Durch Extrahiren der davon abfiltrirten Lösung mit Aether
wurde in geringer Menge ein Oel gewonnen, welches die
Eigenschaften der Nitrophenole besaß und vermuthlich ein
Dinitrokresol ist.

β-Trinitrotoluol.

Das β-Trinitrotoluol, welches sich immer in etwas geringerer
Menge als das γ- bildet, ist leichter löslich und kann entweder
mittelst Schwefelkohlenstoff, oder durch Krystallisiren aus Al-
kohol von letzterem getrennt werden. Obwohl der Unter-
schied in der Löslichkeit in Alkohol nicht bedeutend ist, läßt
sich die Trennung durch wiederholtes Abgießen der noch
warmen Mutterlauge von der meistens einheitlich auskrystal-
lisirten γ-Verbindung doch ziemlich leicht bewirken.

Die Form, in welcher die beiden Isomeren krystallisiren,
ist übrigens sehr verschieden. γ-Trinitrotoluol bildet Aggre-
gate von harten, diamantglänzenden, stets gelblich gefärbten
Krystallen, β-Trinitrotoluol scheidet sich in blendend weissen,
dünnen Krystallblättchen, manchmal in flachen Nadeln aus der
heissen alkoholischen Lösung aus. Der Schmelzpunkt der-
selben liegt bei 112°.

0,273 g gaben 0,371 CO₂ und 0,0625 H₂O.

Berechnet für	Gefunden
C ₆ H ₃ CH ₃ (NO ₂) ₃	
37,00	37,05
2,20	2,54.

Das β-Trinitrotoluol ist schwer löslich in kaltem Alkohol,
leichter in siedendem und in Eisessig; es löst sich mit Leich-
tigkeit in Aether, Benzol und Aceton. Aus letztgenanntem
Lösungsmittel erhält man beim langsamen Abdunsten schön
ausgebildete, wasserhelle, dicke Prismen, welche von Herrn
Vollhardt gemessen worden sind :

„Krystallsystem : asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,6657 : 1 : 0,6228.$$

$$\alpha = 78^{\circ}29'$$

$$A = 78^{\circ}44'$$

$$\beta = 92^{\circ}25'$$

$$B = 90^{\circ}18'$$

$$\gamma = 100^{\circ}41'$$

$$C = 100^{\circ}24'$$

Beobachtete Flächen :

$m = (110) \infty P'$; $n = (\bar{1}\bar{1}0) \infty' P$; $q = (011) \bar{P} \infty'$;
 $r = (101) \bar{P}' \infty$; $l = (011) \bar{P}, \infty$; $d = (10\bar{1}) \bar{P}$; $b' = (010)$
 $\infty \bar{P} \infty$; $c = (011) 0P$.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Axe c mit vorherrschendem m ; unter den Endflächen sind häufig l und d die größten, während e gewöhnlich nur als schmale Abstumpfung der Kante $r : d$ oder $g : l$ auftritt, oft auch ganz fehlt. Nur bei einem Krystall war c als vorherrschende Endfläche ausgebildet.

$$b : m = 48^{\circ}48'$$

$$b : l = 49^{\circ}23'$$

$$l : d = 45^{\circ}59'$$

$$m : l = 66^{\circ}8'$$

$$m : d = 47^{\circ}46'.$$

Die Krystalle spalten vollkommen nach l . Die Schwingungsrichtungen stehen schief gegen alle Kanten. Eine optische Axe steht fast senkrecht zur Spaltungsfläche l .⁴

Das β -Trinitrotoluol reagirt in derselben Weise wie das γ -Trinitrotoluol mit Natronlauge, Ammoniak und Anilin; es wurde bis jetzt nur die mit Ammoniak stattfindende Reaction eingehender studirt.

β -Dinitrotoluidin.

β -Trinitrotoluol, mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak zusammengebracht, verhält sich im ersten Augenblick völlig indifferent; erst nach einiger Zeit beginnt die Flüssigkeit sich gelb zu färben und man sieht einige Gasblasen aufsteigen. Zur Beschleunigung der Reaction wurde 4 bis 5 Stunden in zugeschmolzener Röhre auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen war starker Druck vorhanden. Der Inhalt der Röhre, eine braune Flüssigkeit und ein bräunlicher, undeutlich kry-

stallinischer Körper, wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren daraus war die Substanz schon rein und bildete goldgelbe kurze Nadeln vom Schmelzpunkt 94°. Derselbe Schmelzpunkt wurde beobachtet bei aus Alkohol krystallisirter Substanz.

0,2022 g lieferten 0,3196 CO₂ und 0,069 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₃ CH ₂ (NO ₂) ₂ NH ₂	
C	42,64	43,11
H	3,55	3,79.

Der Körper ist demnach das erwartete β -Dinitrotoluidin.

Dasselbe ist viel leichter löslich als das entsprechende γ -Derivat. In siedendem Alkohol, in Aether, Eisessig löst es sich ziemlich, in Aceton sehr leicht auf. Auch von concentrirter Salzsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, während sich γ -Dinitrotoluidin als völlig unlöslich in Salzsäure erwies.

Allgemeine Betrachtungen und Stellungsfragen.

Fasst man die im Laufe dieser Untersuchungen gewonnenen Resultate in's Auge, so ist es hauptsächlich eine Reaction, die Wirkung des Anilins, respective des Ammoniak, welche hervorgehoben zu werden verdient und auf welche ich jetzt etwas näher eingehen möchte.

Ihrem Verhalten zu Anilin nach können die von mir untersuchten Trinitroderivate in zwei Gruppen getheilt werden. In der einen würden unterzubringen sein: das Trinitrobenzol, das Pikramid und das α -Trinitrotoluol, welche mit Anilin in ihre Componenten leicht zerfallende Molecularverbindungen liefern; in die andere Abtheilung kämen das Product der Nitrirung des Paradinitrobenzols (das nicht rein dargestellte β -Trinitrobenzol) und die Trinitrotoluole, β - und γ -, in welchen Ammoniak oder Anilin die Umwandlung einer Nitrogruppe in die Amid- beziehungsweise Phenylamidgruppe bewirken.

Schon vor mehreren Jahren *) habe ich, gestützt auf dieses analoge Verhalten des Pikramids, des Trinitrobenzols und des Trinitrotoluols zu aromatischen Aminen, die Vermuthung ausgesprochen, daß in ihnen eine gleiche Stellung der Nitrogruppen vorhanden sei. Seitdem hat auch Friedländer **) seine Untersuchungen über Krystallform dieser drei Körper veröffentlicht, bei welchen er von rein krystallographischen Betrachtungen ausgehend, zu demselben Schlufs über deren Constitution gelangt.

Durch die von mir ausgeführte Oxydation des Trinitrobenzols zu Pikrinsäure ist diese Annahme nunmehr für diese beiden Verbindungen scharf bewiesen.

Für das α -Trinitrotoluol ist zwar noch kein Uebergang zu einem Körper von bekannter Constitution aufgefunden worden ***), es kann aber nach dem bereits Angeführten wohl die symmetrische Stellung der Nitrogruppen kaum angezweifelt werden.

Die Additionsfähigkeit der Trinitroderivate zu Basen scheint von der symmetrischen Stellung der Nitrogruppen in den Moleculen abzuhängen; sie sollte danach auch bei dem unzweifelhaft symmetrischen Trinitromesitylen zu beobachten sein, allein ich konnte mit diesem keine analoge Anilinverbindung erhalten. Es verhält sich dem Anilin gegenüber völlig indifferent.

*) Bulletin de la soc. chim. 1878, **2**, 4.

) Zeitschrift für Krystallographie, **3, 2, 168.

***) Beilstein (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 242) hat nachgewiesen, daß das von Tiemann aus α -Trinitrotoluol gewonnene Dinitrotoluidin verschieden ist von dem durch Nitriren des Paracetoluids erhaltenen Dinitroparatoluidin. Dies war übrigens a priori sehr wahrscheinlich, da man sonst eine Umlagerung der Nitrogruppen hätte annehmen müssen. (Im α -Trinitrotoluol ist wenigstens eine Nitrogruppe in Orthostellung, im Dinitroparatoluidin nehmen beide Nitrogruppen gegen Methyl die Metastellung ein.)

Das Verhalten des β -Trinitrobenzols und des β - und γ -Trinitrotoluols zu Natronlauge, Ammoniak und Anilin, bietet eine wichtige Stütze für die von Laubenheimer ausgesprochene und auf wenigen Beispielen basirte Ansicht, nach welcher alle Orthodinitroverbindungen beim Kochen mit Natronlauge ein Phenol und Natriumnitrit, und bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eine Amidverbindung neben Ammoniumnitrit liefern sollen *), denn ein vom 1,4-Dinitrobenzol abstammendes Trinitrobenzol kann nur eine und zwar die 1,3,4-Stellung besitzen; demnach kommen in ihm benachbarte Nitrogruppen vor und in den Trinitrotoluolen, β - und γ -, müssen, da sie sich aus Metanitrotoluol herleiten, ebenfalls zwei Nitrogruppen in der Orthostellung sich befinden.

Auffallend ist es, daß während beim Dinitrochlorbenzol Laubenheimer's, dem die Formel :

*) Den von Laubenheimer angeführten Beispielen, dem 1,3,4-Bromdinitrobenzol (Körner, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1875, 333), dem 1,3,4-Chlordinitrobenzol und dem Orthodinitrobenzol, welche beide von Laubenheimer selbst in ihrem Verhalten zu den drei genannten Reagentien untersucht wurden (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1826 und **11**, 1155), können noch hinzugefügt werden : das Trinitro-diäthylhydrochinon :

in welchem Ammoniak die Ersetzung einer Aethoxyl- und einer Nitrogruppe durch Amid bewirkt (Nietzki, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1448), und das δ -Dinitranisol, welches beim Behandeln mit Ammoniak das Nitransidin :

liefert (Bantlin, Berichte der deutschen chem. Ges. **11**, 2106).

zukommt, die in zwei situirte Nitrogruppe ausgetauscht wird, bei dem entsprechenden Trinitrobenzol von der Formel :

die mit 1 bezeichnete Nitrogruppe es ist, welche dem Angriff der Reagentien unterliegt. Den Uebergang zwischen diesen beiden Körpern scheint das analog constituirte Dinitrobrombenzol zu bilden, welches nach Laubenheimer beim Kochen mit Natronlauge die zwei isomeren Bromnitrophenole :

und

liefern soll.

Diese Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Prof. V. Meyer in Zürich begonnen und in Straßburg in Herrn Prof. Fittig's Laboratorium weiter geführt. Ich möchte nicht schließen, ohne beiden Herren für den guten Rath und Beistand, den sie mir stets angedeihen ließen, meinen innigsten Dank auszusprechen.

III. Ueber Additionsproducte von Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen;

von *Demselben*.

Das Trinitrobenzol giebt mit Kohlenwasserstoffen analoge Additionsproducte wie die Pikrinsäure. Es kann das kaum