

Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole

von Otto Wyler.

(9. XII. 31.)

Bei der Nitrierung von Nitrobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure entstehen neben dem Hauptprodukt, m-Dinitrobenzol, in beträchtlicher Menge die Isomeren, insbesondere die o-Verbindung und Spuren von farbigen Nebenprodukten. Naturgemäss hat die Technik, zum Teil mit Erfolg, schon lange versucht, vor der Weiterverarbeitung des Dinitrobenzols diese Isomeren zu entfernen, da sie einerseits ein unnützer Ballast sind, andererseits aber auch die Reinheit und vor allem die Haltbarkeit der Reaktionsprodukte (m-Phenylendiamin) beträchtlich herabsetzen. — Der Zweck vorliegender Arbeit war es nun, zu untersuchen, wie stark vor allem das rohe m-Dinitrobenzol mit Isomeren verunreinigt ist, dann, in welcher Weise sich diese Isomeren nachträglich auf eine technisch mögliche Art entfernen lassen und ob es möglich ist, die Nitrierung so zu leiten, dass der Gehalt an Isomeren auf ein Minimum reduziert wird. Aus diesem Grunde benötigten wir eine Analysenmethode, die uns den Gehalt an m-Dinitrobenzol und event. auch der übrigen Isomeren ermitteln lässt. Eine solche Methode auszuarbeiten war, mangels einer genügend einfachen und genauen, unsere erste Aufgabe.

I. Methode zur quantitativen Bestimmung von Gemischen der isomeren Dinitrobenzole.

A. Theoretisches.

Im Jahre 1925 hat *Donald H. Andrews*¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass sich die drei isomeren Dinitrobenzole gegenseitig ideal lösen, so dass die Schmelzkurven, bzw. das Schmelzkurvenmodell als Basis für die analytische Bestimmung irgendwelcher Mischungen der drei Dinitrobenzole gelten kann.

Diese Idee liegt denn auch der vorliegenden analytischen Methode zu Grunde:

Kennt man den Schmelzpunkt eines unbekanntes Gemisches der drei Dinitrobenzole, so wird dadurch eine Ebene durch das prismatische Schmelzdiagramm der Dinitrobenzole bestimmt. Diese schneidet aus dem Modell der Schmelzpunkte (nach dem Prinzip der Konzentrationsdreiecke hergestellt, vgl. später), je nach der Höhe der Temperatur geschlossene oder offene Linien heraus (Isothermen), auf welchen alle Punkte gleicher Schmelztemperatur, aber verschiedener Zusammensetzung liegen. — Nun liegen aber alle Punkte, die prozentual gleich viel von einem der Isomeren enthalten, auf einer Ebene parallel zu einer Seitenfläche des Schmelzprismas. Diese schneidet die Ebene gleicher Schmelzpunkte in einer Geraden und demgemäss die Isothermen in 1 oder 2 Punkten, (in gewissen Fällen, die für uns nicht in Frage kommen, auch mehrere Male).

¹⁾ J. Phys. Chem. 29, 1041 (1925).

Dadurch wird die Zusammensetzung eines solchen Gemisches ein- oder höchstens zweideutig bestimmt. Im Falle der Zweideutigkeit schneidet die oben erwähnte Gerade das Schmelzdiagramm einerseits im absteigenden, anderseits im aufsteigenden Ast. Zur eindeutigen Bestimmung ist es daher nur notwendig, etwas von einer Komponente hinzuzufügen und nachher zu sehen, ob der Schmelzpunkt tiefer oder höher als der zuerst beobachtete ist.

Es bleibt uns also zur endgültigen Bestimmung nur noch übrig, eine quantitative analytische Methode zur Ermittlung eines der drei Isomeren zu finden.

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode kam für unsern Zweck nicht in Betracht, da im allgemeinen die Rohprodukte stark gefärbt sind. Auch die Bestimmung des Brechungsindex der Schmelze eignet sich aus diesem Grunde nicht. Im weiteren ist auch die Methode von *Holleman*¹⁾, welcher die Dichte der alkoholischen Lösung der Dinitrobenzole benützt, für den technischen Gebrauch kaum anwendbar, da sie zu viel Arbeit erfordert und temperaturabhängig ist. Es lag hier deshalb nur der Weg der chemischen Reaktion offen.

Die Dinitrobenzole sind nun aber in saurem Milieu nur wenig reaktionsfähig, anderseits verlaufen die meisten Reaktionen in alkalischem Milieu uneinheitlich, aber untereinander doch zu ähnlich, um dadurch eine Trennung herbeiführen zu können. Insbesondere führt die Gegenwart von Wasser stets zu einer partiellen Phenolisierung. Auch in wasserfreier Lösung gibt es nur wenige Mittel, mit denen man eine einheitliche Reaktion erzielen kann. Die Literatur über diesbezügliche Untersuchungen ist gering.

Lobry de Bruyn hat sich eingehend mit dem Studium der Dinitrobenzole befasst und schlug vor, zur Trennung des o-Dinitrobenzols von den Isomeren das Gemisch in absolut alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid umzusetzen, hernach mit Salpetersäure zu oxydieren und das unveränderte o-Dinitrobenzol mit Wasserdampf überzutreiben²⁾. Unsere Versuche wurden mit reinem o-Dinitrobenzol ausgeführt, wobei sich aber zeigte, dass auch dieses von KCN angegriffen wird. Das dunkelbraune, noch unverändertes Dinitrobenzol enthaltende Reaktionsprodukt wurde nicht weiter untersucht.

Laubenheimer und *L. de Bruyn* fanden ferner, dass m-Dinitrobenzol in methylalkoholischem Ammoniak nicht oder nur spurenweise angegriffen wird; das o-Dinitrobenzol hingegen soll (gemäss letzterem Autor) quantitativ zu Nitro-anilin reduziert werden, beim p-Dinitrobenzol entstehen je zur Hälfte Nitro-anisol und p-Nitro-anilin³⁾. Auch hier wurde durch Diazotieren festgestellt, dass m-Dinitrobenzol nicht ganz unverändert bleibt und dass selbst das o-Dinitrobenzol bei weitem nicht quantitativ in Nitro-anilin übergeht, sondern noch Nitrophenole und -anisele entstehen, so dass keine Möglichkeit besteht, aus der Titration mit salpetriger Säure auf die Zusammensetzung schliessen zu können.

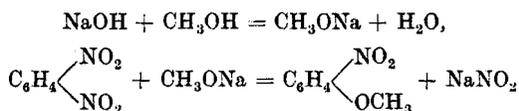
¹⁾ R. 18, 268 (1899); 19, 83 (1900).

²⁾ R. 2, 238 (1883); 23, 32, 36 (1904).

³⁾ B. 11, 1155 (1878); R. 13, 131 (1894).

Vor einiger Zeit hat nun *Blangey* (Zürich)¹⁾ gefunden, dass bei der Einwirkung einer konz. wässerigen Lösung von Ätznatron auf eine siedende Lösung von techn. Dinitrobenzol in Methylalkohol das m-Dinitrobenzol sozusagen unverändert bleibt. Er verwendete auf ein Mol Dinitrobenzol ½ Liter gewöhnlichen Methylalkohol und 20 cm³ Natronlauge von 40° Bé. Aus den o- und p-Isomeren wurden die entsprechenden Nitro-anisole gebildet, während das m-Dinitrobenzol beim Erkalten zu 75% rein auskrystallisierte, was für eine rationelle Reinigung des Dinitrobenzols verwendet werden kann.

Nach der Gleichung



wird dabei auf ein Mol o- oder p-Dinitrobenzol ein Mol Natronlauge verbraucht, was für die Analyse verwertet werden kann.

Zur quantitativen Prüfung dieses Vorganges wurden die reinen Komponenten o-, m- und p-Dinitrobenzol einzeln und gemischt nach *Blangey* behandelt und die überschüssige Lauge mit n. Salzsäure warm (um ein Auskrystallisieren zu vermeiden) zurücktitriert. Auf diese Weise waren nur 50—60% des vorhandenen o- und p-Dinitrobenzols feststellbar. Auch die Anwendung von mehr Methylalkohol und längeres Erhitzen verbesserte die Resultate nicht.

Die Vermutung lag nahe, dass wohl die Reaktion zu Ende gehe, dass aber aus irgend einem Grunde Lauge zurückgebildet werde. Eine Zersetzung des Nitrits kam, wie Versuche zeigten, nicht in Frage. Es stellte sich bald heraus, dass das in der Lauge enthaltene, sowie das während der Reaktion entstehende Wasser ungünstig wirkt. Daraufhin angestellte Versuche mit in Methylalkohol gelöstem Natron zeigten keine besseren Resultate, hingegen als zur Verwendung von absolutem Methylalkohol und Natriummethylat geschritten wurde, stimmten die erhaltenen Werte mit den angewandten Mengen genau überein.

Die gleichen Resultate ergaben sich auch bei Verwendung einer methylalkoholischen Lösung von Kaliummethylat, nur dass die Reaktion, wie zu erwarten war, sich bedeutend rascher vollzog. Es zeigte sich hier auch kein nachteiliger Einfluss des Luft-Kohlendioxyds; natürlich muss die Methylatlösung unter Natronkalkverschluss aufbewahrt werden. Ein Nachteil gegenüber dem Natriummethylat besteht in der Herstellung, indem das Kaliummetall nur äusserst sorgfältig und in kleinen Portionen in den Alkohol eingetragen werden darf, vorteilhaft in Stickstoff-Atmosphäre und unter Kühlung, um ein Entzünden des Alkohols zu vermeiden. Ein Vorteil gegenüber dem Natriummethylat besteht in der beinahe doppelt so schnellen Reaktion.

1) Privatmitteilung.

Hier mögen einige Zahlen die Genauigkeit der Analyse zeigen:

Tabelle I.

Reaktionsmittel	Angewandte Mengen				Gefunden o- + p-D.
	m-D.	o-D.	p-D.	o- + p-D.	
NaOH } wäss. }	15,120	1,344	0,336	1,680	0,873 (52%)
NaOH } Methyl. alk. }	—	—	0,840	0,840	0,521 (60%)
CH ₃ ONa	—	—	0,840	0,840	0,832 (99%)
CH ₃ ONa	—	0,420	0,420	0,840	0,836 (99,5%)
CH ₃ ONa	33,600	—	—	—	0,000 (0,0%)
CH ₃ ONa	15,120	1,008	0,672	1,680	1,658 (98%)
CH ₃ OK	16,800	—	—	—	0,000 (0,0%)
CH ₃ OK	15,950	—	0,850	0,850	0,850 (100%)

B. Experimentelles.

Herstellung des p-Dinitrobenzols.

Für die Herstellung des p-Dinitrobenzols wurde vorerst das *Meisenheimer'sche* Verfahren¹⁾ angewandt, welches das p-Nitranilin über das Diazoniumnitrat nach *Sandmeyer* aufarbeitet²⁾. Diese Methode erwies sich als ungeeignet, indem nur spurenweise Dinitrobenzol gebildet wurde, hingegen in beträchtlicher Menge Mononitrobenzol. Es beruht dies auf einer vollständigen Abspaltung von $-N=N-NO_2$, wahrscheinlich zufolge der grossen Acidität, die notwendig ist, um überhaupt zum Diazoniumnitrat zu gelangen. Diese Art der Reaktion steht übrigens nicht einzig da. Untersuchungen haben gezeigt, dass mit zunehmender Zahl von negativen Substituenten die Diazogruppe leichter durch Wasserstoff ersetzt wird³⁾.

In der Folge wurde die Herstellungsmethode von *Witt* und *Kopetschni*⁴⁾ benützt, die p-Nitranilin mit Ammoniumsulfat bei 45° C mit etwas AgNO₃ als Katalysator oxydieren. Das abfiltrierte Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert und hernach 2—3 mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Smp. korr. 174,0° C. Obige Autoren schlugen vor, zur Erreichung einer bessern Ausbeute die Temperatur zu steigern. Ich habe dies versucht, gelangte aber zum Resultat, dass sich über 45° C das Ammoniumsulfat spontan zu zersetzen beginnt, unter starker Wärmetönung, wobei das Nitroanilin verkohlt. Demgemäss war die Ausbeute maximal 32%.

Herstellung des o-Dinitrobenzols.

Für die vorliegende Arbeit wurden in zuvorkommender Weise von der *I. G. Farbenindustrie A. G.* 40 g o-Dinitrobenzol, rein, gratis zur Verfügung gestellt, was an dieser Stelle bestens verdankt sei.

¹⁾ B. 39, 2528 (1906).

²⁾ B. 20, 1494 (1887).

³⁾ *Houben*, Meth. org. Chem. Bd. 2, 429 (1925).

⁴⁾ B. 45, 1134 (1912).

Die Versuche, das o-Dinitrobenzol herzustellen, erfolgten daher nur des Interesses halber.

Versuche, das o-Dinitrobenzol nach *Sandmeyer*, in Analogie zur Methode von *Meisenheimer* zu gewinnen, schlugen fehl. Auch hier entstand, und dies noch in erhöhterem Masse, Nitrobenzol, mit einer Ausbeute von 50%. Beim Destillieren des mehrfachen Ätherauszuges aus dem Wasserdampfdestillat konnten freilich ganz wenige farblose Nadelchen im Rückstand beobachtet werden, die vermutlich aus Dinitrobenzol bestanden; sie genügten jedoch nicht für eine Schmelzpunktsbestimmung.

Hingegen konnten nach der etwas modifizierten Methode von *Witt* (vgl. oben) bessere Resultate erzielt werden:

Zu einer Lösung von 25 g o-Nitranilin in 80 cm³ konz. Schwefelsäure und 250 g Wasser wird unter ständigem Umrühren, bei Gegenwart von 0,2 g AgNO₃ als Katalysator, 90 g Ammoniumpersulfat eingetragen. Die Innentemperatur, durch ein 20-gradiges Wasserbad aufrecht erhalten, darf nicht über 20—22° C betragen. Eine höhere Temperatur führt unfehlbar zur Zersetzung (Verkohlung und Verharzung) des o-Nitranilins. — Das Gemisch wird darauf, zur Beendigung der Reaktion, noch 20 Stunden stehen gelassen und nach *Witt* und *Kopetschni* (siehe oben) aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt nach dem Umkrystallisieren nur 3—3,5 g o-Dinitrobenzol.

Die Konstruktion der Schmelzdiagramme.

Andrews hat gleichzeitig mit der gegenseitigen idealen Löslichkeit der drei Dinitrobenzole bewiesen, dass beim Erstarren ihrer Schmelze jederzeit eine vollständige Mischungslücke besteht. Aus diesem Grunde schien es auch gerechtfertigt, auf die Bestimmung der Erstarrungspunkte zu verzichten und lediglich die Schmelzkurve zu betrachten¹⁾.

Die Schmelzpunkte wurden in einem asbestisolierten Kupferblock nach *Berl-Kullmann* bestimmt, der ähnlich demjenigen von *Monsch*²⁾ elektrisch geheizt wurde.

Die Eichung der Apparatur geschah durch die Testsubstanzen, welche auf Veranlassung einer von der *Fédération Internationale Pharmaceutique* bestellten Kommission im *Bureau des Etalons physico-chimiques* in Brüssel, unter Leitung von Herrn Prof. *Timmermans* durch *F. Burriel Marti* hergestellt wurden, und welche mir Herr Prof. Dr. *Eder* in verdankenswerter Weise vermittelte³⁾. Da ihr korr. Schmelzpunkt bekannt ist, konnte bei den abgelesenen Werten direkt die Fadenkorrektur berücksichtigt werden. Demnach sind alle hier angegebenen Schmelzpunkte, wo nichts anderes vermerkt ist, korrigiert.

¹⁾ Ein weiterer Grund, dass wir uns auf die Schmelzpunkte beschränkten, lag darin, dass zur eindeutigen Bestimmung der Erstarrungspunkte viel Substanz benötigt wird, deren Anschaffung bei dem hohen Preise der reinen Materialien (1 kg o-Dinitrobenzols wurde uns zu Fr. 8500.—, 1 kg p-Dinitrobenzol zu Fr. 780.— offeriert) nicht möglich war.

²⁾ *Helv.* 13, 509 (1930).

³⁾ Hier ist einem in der Literatur schon vielfach gestellten Verlangen Rechnung getragen worden. Die obige Kommission, bestehend aus den HH. Prof. Dr. *Eder*, Zürich, Prof. Dr. *Schoorl*, Utrecht, und Prof. Dr. *Timmermans*, Brüssel, hat die Aufgabe, die Vereinheitlichung der Schmelz- und Siedepunktmethoden auf internationalem Wege zu studieren, um zu einheitlichen Normen für Arzneimittel zu gelangen. *Vgl. Bl. Soc. Chim. Belg.* 39, 590 (1930).

Zur Herstellung der Mischungen wurden die reinen Substanzen in halbkugeligen Becherchen mit abgeflachtem Boden genau abgewogen, zur guten Durchmischung auf einer erwärmten Eisenplatte geschmolzen und mit einem ausgeglühten Platindraht umgerührt. Eine Zersetzung der Substanz trat auf diese Weise nicht ein. Die Gemische wurden stets in Mengen von zusammen 0,200 g hergestellt. Die kleinen Schmelzkuchen wurden mittelst eines Nickelspatels nach dem Erkalten aus den Becherchen herausgesprengt, im Achatmörser fein zerrieben und so verwendet.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde die Substanz jeweilen im Schmelzröhrchen äusserst langsam erhitzt. Die Temperatursteigerung betrug durchwegs, von 10°C unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes an, nur 1°C in 5 Minuten. Auf diese Weise erhielten wir sehr genaue Werte. Als Schmelzpunkt wurde derjenige Punkt angenommen, wo der letzte Krystall, der in der angebrachten Lupe sichtbar war, verschwand. Im weiteren wurde darauf geachtet, dass alle zur Verwendung gelangenden Schmelzröhrchen ungefähr das gleiche Lumen besaßen. Bis zu 120°C wurden Spezialthermometer mit einem Bereich von $55\text{--}120^{\circ}\text{C}$ verwendet. Dadurch konnte eine mühelose Ablesung auf $\frac{1}{10}$ Grad genau erreicht werden. Für höhere Temperaturen verwendeten wir Thermometer aus Normalglas von -20° bis $+200^{\circ}\text{C}$.

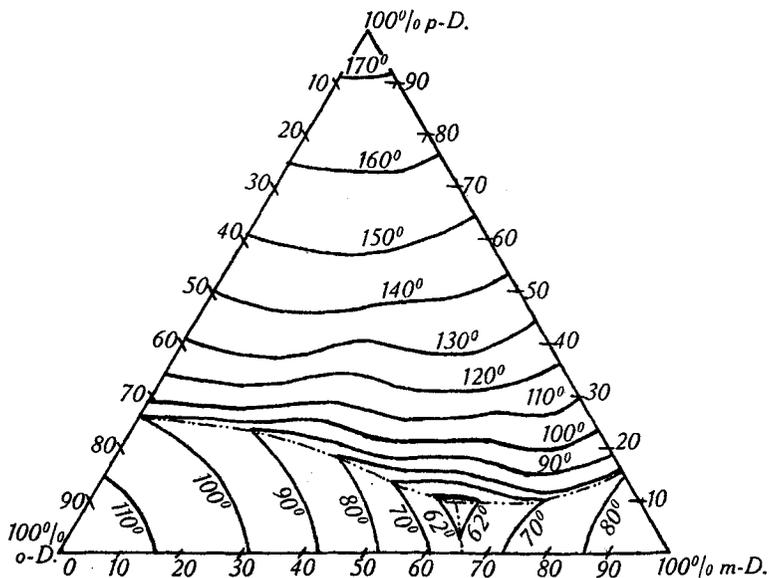


Fig. 1.

- = Isothermen
- - - = Eutektische Linien

Zur Darstellung der Schmelzkurven im ternären System wurde ein gleichseitiges Konzentrationsdreieck verwendet, wobei die eingezeichneten Kurven die Normalprojektion der Isothermen bei verschiedenen Temperaturen bedeuten¹⁾.

Tabelle II.

Schmelzpunkte von binären und ternären Gemischen der drei Dinitrobenzole.

% Dinitrobenzol			Smp. unkorr.	Smp. korr.	% Dinitrobenzol			Smp. unkorr.	Smp. korr.
m-	o-	p-			m-	o-	p-		
100	—	—	90,4	89,9	30	20	50	140,0	142,3
90	10	—	83,2	82,6		10	60	147,1	149,7
	—	10	84,8	84,2		—	70	151,8	154,5
80	20	—	76,1	75,3	20	80	—	106,2	107,3
	10	10	75,3	74,5		70	10	102,5	102,2
	—	20	93,3	92,8		60	20	93,5	93,0
70	30	—	68,5	67,5		50	30	114,1	115,5
	20	10	70,8	70,8		40	40	131,2	133,2
	10	20	101,8	102,7		30	50	141,9	144,2
	—	30	110,1	109,9		20	60	149,8	152,5
60	40	—	70,7	69,8		10	70	155,6	158,5
	30	10	59,7	58,6		—	80	159,6	162,7
	20	20	95,7	96,4	10	90	—	112,0	113,3
	10	30	113,2	114,5		80	10	107,1	108,2
	—	40	123,0	124,7		70	20	100,7	100,4
50	50	—	82,8	82,1		60	30	114,0	113,9
	40	10	72,2	72,2		50	40	130,4	132,3
	30	20	95,2	95,9		40	50	140,6	142,9
	20	30	116,6	118,0		30	60	148,6	151,2
	10	40	129,2	131,1		20	70	155,2	158,1
	—	50	134,5	136,6		10	80	160,5	163,6
40	60	—	92,4	91,9		—	90	165,5	168,8
	50	10	87,3	86,7	0	100	—	117,0	117,1
	40	20	91,8	92,5		90	10	111,6	112,9
	30	30	115,3	116,7		80	20	105,7	105,4
	20	40	129,9	131,8		70	30	111,8	113,1
	10	50	138,3	140,5		60	40	126,7	128,5
	—	60	143,6	146,0		50	50	137,8	140,0
30	70	—	99,6	100,5		40	60	146,5	149,1
	60	10	93,3	93,9		30	70	154,0	156,9
	50	20	84,0	83,3		20	80	160,6	163,7
	40	30	110,3	111,5		10	90	166,3	169,6
	30	40	127,5	129,3		—	100	170,5	174,0

¹⁾ Über das Prinzip dieser Darstellung vgl.: *P. Niggli*, Lehrbuch der Mineralogie, 2. Aufl. (1924), S. 542.

Für die Analyse von technischen Produkten kommt ein Gehalt von 85—100% *m*-Dinitrobenzol in Frage. Für diesen Zweck diene die folgende Spezialprojektion:

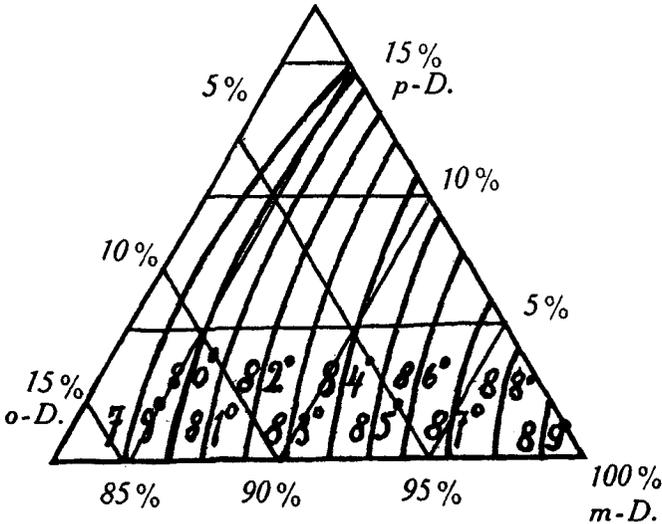


Fig. 2.

Zur Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen für die Analyse wird vorteilhaft in der gleichen Weise gearbeitet, wie S. 28 beschrieben ist. Es ist aber dabei streng darauf zu achten, dass die zu untersuchende Substanz nicht durch anorganische oder organische Beimischungen verunreinigt ist. Um sicher zu sein, wird das zu bestimmende Gemisch zuerst im Vakuum destilliert; die Untersuchungen haben gezeigt, dass alle drei Dinitrobenzole miteinander übergehen, so dass also keine Verschiebung der Zusammensetzung nach der einen oder andern Seite eintritt.

Analytische Bestimmung von (o + p)-Dinitrobenzol.

Wie aus den theoretischen Erörterungen hervorgeht, konnten mit Natrium- und Kaliummethylat befriedigende Resultate erzielt werden. Nun ist aber auch für die Rücktitration des Alkalis das Wasser schädlich, indem bei Verwendung von wässriger Salzsäure das in Lösung befindliche Dinitrobenzol ausgefällt wird, wodurch ein Teil des Titriergutes durch Einschluss der Reaktion entzogen wird. Es wurde deshalb eine *n.* methylalkoholische Lösung von Eisessig (60 g Eisessig mit Methylalkohol auf 1000 cm³ verdünnt) verwendet, womit man sehr gut titrieren kann. Allerdings lässt die Beständigkeit dieser Lösung etwas zu wünschen übrig, indem sie schon nach wenigen Tagen ihren Titer in geringem Masse ändert.

Es zeigte sich bei der Ausführung der Versuche mit technischem Dinitrobenzol, dass schon bald nach Beginn der Reaktion die Lösung

stark gefärbt wird, und zwar tritt gleich beim Eintropfen des Methylates eine Rotfärbung ein, die nach kurzem Kochen langsam verschwindet und einer Braunfärbung Platz macht. — Die stark farbigen Reaktionsprodukte machen ein direktes Titrieren der Lösung mit Phenolphthalein als Indikator unmöglich.

Auf der Suche nach einem Indikator, der genügend Färbkraft besass, um selbst den Umschlag in einer stark gefärbten alkoholischen Brühe kenntlich zu machen, fand sich das günstige α -Naphtholphtalein (nach *Sörensen* und *Palitzsch*)¹⁾, das bei $p_H = 7,5$ — $8,5$ umschlägt, alkalisch blaugrün und sauer gelbrot gefärbt ist.

Analysevorschrift.

a) Bestimmung der Summe von o- und p-Dinitrobenzol.

$\frac{1}{10}$ Mol (16,8 g) im Vakuum bei 100°C während 2—3 Stunden getrockneten Dinitrobenzols werden in 130 cm^3 absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung und Feuchtigkeitsausschluss (Calciumchlorid-Rohr) gelöst. Darauf werden 2—4 cm^3 einer titrierten 5-proz. methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat oder Kaliummethylat zugegeben und 45 Minuten (bei CH_3OK nur 30 Minuten) lang gekocht. Nach dieser Zeit wird ein Tropfen der Lösung auf α -Naphtholphtalein-Papier gebracht und beobachtet, ob sich dieses stark blaugrün färbt. Bei negativem Resultat fügt man weitere 2—3 cm^3 Methylat hinzu, kocht wieder 45 (bzw. 30) Minuten usw., bis die Färbung des Reagenspapiers deutlich wird. Es wird nochmals eine Viertelstunde gekocht. Bei technischem Dinitrobenzol mit einem Schmelzpunkt unterhalb 84°C (viel o-Dinitrobenzol, welches langsamer reagiert) ist es ratsam, noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang zu kochen. Dann werden zu der noch warmen Lösung einige Tropfen (bei starker Färbung bis zu 1 cm^3) einer 1-proz. methylalkoholischen Lösung von α -Naphtholphtalein zugefügt und mit n. methylalkoholischer Essigsäure bis zum deutlichen Umschlag von blaugrün nach gelborange titriert. Bei stark gefärbter Lösung ist statt dessen eine plötzliche Aufhellung wahrnehmbar. Die Temperatur der zu titrierenden Lösung soll stets so gehalten werden, dass kein Dinitrobenzol auskristallisiert. Man kann bis auf minimal 30°C gehen.

Aus dem Verbrauch an Essigsäure und dem angewandten Methylat kann direkt der Prozentgehalt an Isomeren angegeben werden. Die Berechnung geschieht folgendermassen:

Ist y die Anzahl der zugefügten cm^3 Methylatlösung, und werden für y z cm^3 n. Essigsäure und zum Zurücktitrieren x cm^3 n. Essigsäure verbraucht, so würden also $(y \cdot z - x)$ cm^3 n. Methylat verbraucht. Diese Anzahl in Kubikzentimetern gibt bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ Mol Dinitrobenzol direkt den Gehalt in Prozenten an.

Bei technischem Dinitrobenzol ist der Gehalt an Säure vom Resultat in Abzug zu bringen.

b) Säurebestimmung.

$\frac{1}{10}$ Mol (16,8 g) des wie oben getrockneten Dinitrobenzols werden mit 130 cm^3 destilliertem Wasser versetzt und unter Rückflusskühlung und gutem Umrühren auf dem Dampfbad während einer Stunde geschmolzen. Darauf lässt man das Gemisch sehr gut auskühlen, filtriert das Wasser ab, wäscht mit 150 cm^3 kaltem Wasser nach und titriert das Filtrat mit n. Natronlauge, unter Anwerdung von α -Naphtholphtalein als Indikator. Bei stark säurehaltigem (rohem) Dinitrobenzol ist unter Umständen noch ein zweites Mal mit 130 cm^3 destilliertem Wasser zu kochen und die vereinigten Filtrate zu titrieren; dann hat aber das erste Auswaschen zu unterbleiben.

Die hier verbrauchten cm^3 n. Lauge sind von $(y \cdot z - x)$ abzuzählen, worauf man den wirklichen Gehalt des getrockneten Dinitrobenzols an o- und p-Isomeren erhält.

¹⁾ Bioch. Z. **24**, 381 (1910).

c) Bestimmung der Feuchtigkeit.

Bei den technischen Dinitrobenzolen ist der Feuchtigkeitsgehalt oft nicht zu unterschätzen. Die allgemein üblichen Bestimmungsmethoden für die Feuchtigkeit sind hier aber, zufolge der grossen Flüchtigkeit mit Wasserdampf, nicht ratsam. Für technische Zwecke sei daher folgendes Vorgehen empfohlen:

Man bringt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Mol rohes Dinitrobenzol in einen tarierten 1- bis 2 l-Rundkolben mit langem, weitem Hals, evakuiert diesen und erhitzt innerhalb einer halben Stunde langsam im Wasserbad auf 90° C. Darauf wird eine Stunde in siedendem Wasser erhitzt und der gut getrocknete Kolben wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt den Feuchtigkeitsgehalt.

Der Kolben taucht zu Beginn vorteilhaft nur wenig in das Wasser ein, um gegen den Schluss, zum Vertreiben des Kondenswassers an den obern Wänden, bis zum Hals in das siedende Wasser einzutauchen.

Aus dem theoretischen Teil ist ersichtlich, wie nun aus den hier erhaltenen Werten für (o- + p-), bzw. für m-Dinitrobenzol (in guter Annäherung ist das m-Dinitrobenzol = 100% - (o- + p-Dinitrobenzol) und aus den Schmelzpunkten die Zusammensetzung ersichtlich wird. Für Temperaturen zwischen den in Fig. 1 und Fig. 2 angegebenen Isothermen genügt eine lineare Interpolation vollständig.

Für technische Zwecke (Handelswertbestimmung usw.) wird es genügen, sich auf die chemische Analyse zu beschränken, die mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ arbeitet.

II. Über die Reinigung des Dinitrobenzols.

A. Analysen technischer Dinitrobenzole.

Frühere Autoren nahmen an, dass das in der Technik, auf dem Wege der gewöhnlichen Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure, erhaltene Dinitrobenzol 92%, ja selbst bis zu 96% der m-Verbindung enthalte und dass der Rest aus den übrigen Isomeren bestehe (3% p-, 1% o-Dinitrobenzol¹⁾). Wie meine Untersuchungen an rohen technischen Produkten und an selbst hergestellten Präparaten gezeigt haben, ist diese Auffassung falsch. Das auf dem Wege der warmen Nitrierung (105—115° C) erhaltene Dinitrobenzol hat, bezogen auf getrocknete Substanz, ca. 12% o- und p-Isomere. Auch das oben in Klammer angegebene Verhältnis von o- und p-Dinitrobenzol entspricht nicht den Tatsachen (was indessen auch *Holleman*²⁾ angibt), indem in der Regel mehr o-Dinitrobenzol als p-Dinitrobenzol vorhanden ist. Im übrigen sei auf die Tabelle VI verwiesen.

Hier mögen einige Analysenresultate folgen:

¹⁾ *Fierz*, Grundlegende Operationen, 3. Aufl., S. 65 (1924).

²⁾ B. 39, 1715 (1906).

Tabelle III.
Analysen technischer Produkte.

Hersteller und Art	Smp. korr.	% Dinitrobenzol neutral und getrocknet		Säure (HNO ₃) %	Feuch- tigkeit %
		m-	(o- + p-)		
<i>Brit. Dyestuffs Corp.</i> roh (<i>Imper. Chem. Industr.</i>)	—	87,7	12,3	2,6	1,4
gereinigt	89,2	99,3	0,7	—	0,5
<i>Kuhlmann S. A.</i> roh	—	88,5	11,5	0,5	4,2
gereinigt	88,7	99,1	0,9	—	—
<i>Ciba</i> gereinigt	89,3	98,9	1,1	—	—
<i>I. G. Farbenindustrie</i> gereinigt	89,5	99,6	0,4	—	—
Eigenes Präparat roh (Nitriertemperatur 111°C)	—	87,6	12,4	0,1	1,8
gereinigt ¹⁾	89,2	99,5	0,5	—	—

B. Theoretisches.

Die vorstehenden Zahlen geben einen Begriff von der Zusammensetzung des nitrierten Produktes, wie es, roh, aus der Waschung kommt. Sie zeigen aber auch, dass über 10% an Gewicht verloren gehen, wenn es zu einem vollwertigen Dinitrobenzol aufgearbeitet wird.

Am einfachsten wäre nun eine physikalische Trennung. — Eine Trennung der Schmelze nach dem spezifischen Gewicht kommt nicht in Frage, da sich die Dinitrobenzole gegenseitig ineinander auflösen (*Andrews*). — Als nächstfolgende einfache Operation dürfte die Destillation angesehen werden. o-Dinitrobenzol siedet bei 319° (773 mm)²⁾, m-Dinitrobenzol bei 302,8° (771)²⁾ und p-Dinitrobenzol bei 299° (777)²⁾. Trotz des grossen Unterschiedes der Siedepunkte zwischen m- und o-Dinitrobenzol ist eine Trennung nicht möglich. Ausserdem ist die Gefahr einer Explosion bei Destillation unter Normaldruck gross. Verschiedene Versuche³⁾, bei 11 mm durch Destillation zu trennen, schlugen auch fehl, ja ich kam zu dem Resultat, dass gerade eine Vakuumdestillation eine ideale Methode wäre, um Gemische von Dinitrobenzolen von andern Verunreinigungen zu trennen, ohne Veränderung der gegenseitigen prozentualen Zusammensetzung (Verwendung für die Analyse vgl. S. 30). — Im weiteren wurde versucht, durch Destillation mit Dampf eine Trennung herbeizuführen. Auch dies scheiterte, indem alle drei Dinitrobenzole miteinander übergehen, nach *L. de Bruyn*⁴⁾ freilich nicht alle gleich schnell. Die Dampflichkeit ist aber keineswegs so gross, dass es sich lohnen würde, auf diese Weise die Anreicherung eines der Isomeren zu erzielen.

Die Anreicherung kann rascher und besser geschehen durch Umkrystallisation. Hier kommt es, wenn man die Zusammensetzung des rohen Dinitrobenzols in Betracht zieht, vor allem darauf

¹⁾ mit Na₂S₂ gereinigt.

²⁾ R. 13, 114 (1894).

³⁾ Auch bei Verwendung eines Dephlegmators nach *Gindrawz*, vgl. *Helv.* 12, 928 (1929).

⁴⁾ R. 13, 117 (1894).

an, dass die Löslichkeit des o- und p-Dinitrobenzols nicht zu weit unter derjenigen des m-Dinitrobenzols liegt und ferner, dass eine angemessene Menge Lösungsmittel, dessen Lösungsvermögen nicht zu gross und nicht zu klein ist, verwendet werden muss. Weiter ist natürlich auch eine entsprechende Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit erforderlich. Aus den Tabellen von *L. de Bruyn*¹⁾ ist nun ersichtlich, dass Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol diesen Ansprüchen genügen dürften. Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Toluol sind zu gute, Wasser und Schwefelkohlenstoff zu schlechte Lösungsmittel.

Für die Technik sind aber solche Methoden viel zu teuer, auch im Hinblick auf den Wärmeverbrauch; für sie kommt nur der chemische Weg in Betracht.

Es ist schon früher auf die eingehenden Studien von *L. de Bruyn* über die chemischen Reaktionen der Dinitrobenzole hingewiesen worden. Auch *Laubenheimer*²⁾ war es schon aufgefallen, dass das m-Dinitrobenzol in alkoholischem Ammoniak kaum angegriffen wird. Wir versuchten es vorerst mit auf 10—12% isomerer Verunreinigung berechneten 5—30-proz. wässrigen Ammoniaklösungen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, mit dem Ergebnis, dass auch die meta-Verbindung angegriffen wird. Es ist dies übrigens eine immer wiederkehrende Erscheinung, dass bei allen alkalischen Reaktionen des Dinitrobenzols, bei denen Wasser zugegen ist, stets auch die m-Verbindung angegriffen wird, und im übrigen eine starke Färbung der Substanz (Nitrophenol-Bildung und Verharzung) eintritt, die durch Vakuumdestillation nicht oder nur wenig entfernt werden kann. So wurden auch Versuche angestellt mit allen Arten von Sulfiten, wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natrium-Ammoniumsulfit und -Bisulfit³⁾, ferner mit Hydroxylamin⁴⁾, die alle mit demselben Ergebnis endeten, dass wohl der Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt des Produktes etwas erhöht wurde (was dem rascheren Angreifen der Isomeren zuzuschreiben ist), dass aber eine Reinigung bzw. Entfärbung auf diese Weise nicht möglich ist. Auch die Destillation dieser Produkte mit Dampf verlief negativ (Sulfosäuren!). — Im weiteren wurde versucht, nach Am. P. 1 665 005 (1928) zu arbeiten, wonach es möglich ist, mit einer wässrigen Lösung von 5-proz. kaust. Alkali bei 85—90° C die Isomeren in leicht wasserlösliche Form überzuführen und so vom m-Dinitrobenzol zu trennen. Unsere diesbezüglichen Versuche konnten die Angaben nicht bestätigen, indem der Schmelzpunkt nur von 80° auf 82° C gesteigert wurde.

¹⁾ R. 13, 116 (1894). ²⁾ B. 11, 1155 (1878).

³⁾ Nach *Weil* und *Wassermann* (B. 55, 2533 (1922) werden dabei u. a. m-Nitrophenyl-sulfaminsäure und Phenylen-m-disulfaminsäure gebildet.

⁴⁾ Vgl. dazu B. 36, 4174 (1903); 39, 2526, 2533 (1906); 52, 1161 (1919) (*Meisenheimer*).

Versuche mit methylalkoholischem Ammoniak gaben dagegen günstige Resultate und es konnte ein hellgelbes m-Dinitrobenzol erhalten werden, das einen Erstarrungspunkt von $88,5^{\circ}$ C aufwies. Die farbigen Reaktionsprodukte blieben dabei grösstenteils in der Mutterlauge zurück. Wichtig ist auch hier, dass kein Wasser zugegen ist.

Bei den gegenwärtigen Ammoniakpreisen schien es aber doch ratsam, noch auf anderem Wege eine Reinigung herbeizuführen.

Bei den Homologen des Dinitrobenzols wird zum Zwecke der Reinigung neben Sulfiten auch Natriumpolysulfid verwendet. Versuche, die mit einer wässrigen Lösung von Natriumdisulfid angestellt wurden, zeigten den Weg, indem hier bereits ein Schmelzpunkt von 84° C erreicht wurde, wobei allerdings auch m-Dinitrobenzol angegriffen wurde. Die Reaktion wurde in Äthyl- und Methylalkohol ausgeführt und in beiden Fällen wurde nach der Vakuumdestillation ein Produkt erhalten, das nur noch 0,5% Isomere enthielt. In den weiteren Versuchen zeigte es sich auch, dass die mit Natriumdisulfid erhaltenen Produkte reiner waren, als diejenigen mit Natriumsulfid und Natriumtrisulfid¹⁾.

Im weiteren sei auch auf die bereits erwähnte Methode von *Blangey* hingewiesen, bei der reines m-Dinitrobenzol erhalten wird, mit allerdings etwas geringeren Ausbeuten. Hier kann das entstehende Nitro-anisol aber nicht durch gewöhnliche Destillation vom Dinitrobenzol getrennt werden.

C. Experimentelles.

1. Umkrystallisieren.

Nitrobenzol. 168 g Dinitrobenzol, roh, wurden bei 120° C in 75 g Nitrobenzol gelöst und dann die Lösung langsam abgekühlt. Das Nitrobenzol wurde durch Absaugen von dem dicken Krystallbrei getrennt und die auskrystallisierten 144 g, mit Nitrobenzol verunreinigten, Dinitrobenzol in 500 g Monohydrat gelöst, mit einem Gemisch von 40 g rauchender Salpetersäure und 150 g Schwefelsäure-Monohydrat innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden kalt (vgl. Tabelle V) fertig nitriert und auf die gewöhnliche Art aufgearbeitet. Smp. $83,0^{\circ}$ C; die Analyse ergab einen Gehalt von 7% isomerer Verunreinigungen. Ausbeute: 135 g Dinitrobenzol.

Äthylalkohol. 2,0 kg rohes Dinitrobenzol (12% Isomere) wurden in 3 kg Äthylalkohol heiss gelöst und in einer Kochkiste innerhalb 24 Stunden zum Krystallisieren gebracht. Endtemperatur: 12° C. Ein Teil der Krystalle wurde nach dem Abgiessen des Alkohols in der Zentrifuge ausgeschleudert und mittels eines Injektors mit Alkohol gewaschen. Isomere: 4,3%; Ausbeute: 80%. — Ein anderer Teil wurde ebenfalls abgeschleudert, ohne aber gewaschen zu werden. Isomergehalt: 8,8%, Ausbeute: 85% der Theorie.

¹⁾ Formulierung des Vorganges siehe R. 20, 115, 141, 144, 146 (1901).

Methylalkohol. 84 g 88-proz. Dinitrobenzol wurden in 110 cm³ (= 85 g) Methylalkohol gelöst und zum Krystallisieren gebracht, darauf ausgeschleudert, in der Zentrifuge nachgewaschen und dann getrocknet. Bei einer Ausbeute von 65 g (84% der Theorie) wies das Produkt einen Gehalt von 3,5% Isomeren auf.

2. Chemische Reaktionen.

Über die Versuche mit Sulfiten, Hydroxylamin und Natronlauge ist schon im theoretischen Teil berichtet worden. Es sei hier deshalb nur die tabellarische Übersicht einiger Analysen gegeben:

Tabelle IV.

Reaktionsmittel	Angewandte stöchiometrische Menge, bezogen auf Dinitrobenzol	Reaktionszeit	Produkt: Isomerengehalt
NaHSO ₃ in H ₂ O	12%	2 Stunden	10,5%
H ₂ O siedend	—	2 Stunden	11,5%
Hydroxylamin-chlorhydrat, Schmelze	12%	3 Stunden	10,8%
Natronlauge, 5-proz. in H ₂ O	11%	1 Stunde	10,6%
Ätznatron, Schmelze . .	10%	2 Stunden	8,7%

Methylalkoholisches Ammoniak. 2 Mol getrocknetes Dinitrobenzol wurden in einem Autoklaven mit 150 cm³ 10-proz. methylalkoholischem Ammoniak während 4 Stunden auf 95—105° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Mutterlauge abgesaugt und die rotbraunen Nadeln von Dinitrobenzol mit Wasser leicht ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und in Wasser umgeschmolzen. Das so erhaltene Produkt zeigte einen Erstarrungspunkt von 88,5° C. Die Analyse ergab einen Isomeren-Gehalt von nur 0,5%, Ausbeute: schlecht.

Schwefelleber (Na₂S_x). Zur Herstellung dieser Verbindung wurde 1 Mol Na₂S · 9 aq in einem Eisengefäß geschmolzen und darin unter Umrühren 1, bzw. 2 Mol elementarer Schwefel aufgelöst. Das Gemisch erstarrte zu einer dunkelgrünen Masse.

Die Reaktionen wurden folgendermassen ausgeführt:

a) Mit Wasser. 1 Mol rohes Dinitrobenzol wurde in 750 cm³ Wasser geschmolzen und in die siedende Aufschlemmung unter starkem Umrühren eine konzentrierte Lösung von 15 g Natriumdisulfid (= 1/20 Mol) zugefügt. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Lösung dekantiert, das Dinitrobenzol mehrmals zur Neutralisation mit schwacher Säure und Wasser umgeschmolzen und hernach

getrocknet. Das im Vakuum destillierte Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 84° C und ca. 8% Isomere.

b) Mit Äthylalkohol. 1 Mol rohes Dinitrobenzol wurde in 350 cm^3 92-proz. Äthylalkohol gelöst. Dazu wurde langsam eine alkoholische Lösung von 20 g Natriumdisulfid ($= \frac{1}{15}$ Mol) innert $\frac{1}{2}$ Stunde zugefügt und eine weitere Stunde aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde der stark gefärbte Alkohol abgesaugt und der Rückstand mit heissem angesäuertem Wasser gewaschen und neutralisiert. Das Vakuumdestillat schmolz bei $89,0^{\circ}$ C und zeigte eine Verunreinigung von nur 0,5% Isomeren. Ausbeute: 130 g, oder 88% der Theorie.

c) Mit Methylalkohol. 1 kg rohes Dinitrobenzol wurde in 1,3 kg Methylalkohol gelöst und langsam mit 200 g festem Natriumsulfid versetzt und unter Umrühren drei Stunden lang auf 60° erhitzt (CH_3OH Sdp. 65° C). Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert und der Rückstand getrocknet. 120 g des unangenehm riechenden Rückstandes wurden im Vakuum destilliert und ergaben 87 g hellgelben Destillationsproduktes, was einer Ausbeute von 97% gleichkommt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 1,5% Isomeren. Die Steigerung der Isomeren gegenüber dem vorhergehenden Versuch konnte erwartet werden, da hier die Reaktionsprodukte im Rückstande verbleiben. Indessen hat sich auch bei kleineren Ansätzen deutlich gezeigt, dass die Verwendung von Natriumdisulfid geeigneter ist. Es sei deshalb folgendes Verfahren empfohlen:

1 Teil rohes Dinitrobenzol, dessen Isomeregehalt durch Analyse zu ermitteln ist, wird mit 1 Teil Äthylalkohol versetzt und dazu die, dem Gehalt an o- und p-Dinitrobenzol entsprechende, Menge Natriumdisulfid bei 70° unter gutem Umrühren zugegeben. Nach 3 Stunden wird der Alkohol abdestilliert und das Dinitrobenzol durch Destillation im Vakuum von den Reaktionsprodukten getrennt.

Beispiel. 1 kg Dinitrobenzol mit einem Isomeregehalt von 12% wird mit 1 kg Äthylalkohol versetzt und bei 70° C langsam 100 g $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 9\text{ aq}$ unter gutem Umrühren zugegeben, die Temperatur während 3 Stunden bei stetem Umrühren auf 70° C gehalten und nach obiger Vorschrift aufgearbeitet. Isomere: 1%.

III. Über die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Art der Nitrierung.

Wie schon früher erwähnt wurde, verlieren wir bei der Entfernung der o- und p-Isomeren über 10% des Gewichtes an Dinitrobenzol, die im besten Falle noch in der Schwefelfarbenindustrie Verwendung finden, aber auf anderem Wege reiner und besser hergestellt werden können. Es ist dies, vom kaufmännischen Standpunkte aus, eigentlich eine Widersinnigkeit, indem vom Nitrobenzol, der Säure, der Wärme etc. 10—12% sozusagen für nichts verbraucht werden. Wir überlegten uns daher, ob es nicht möglich wäre, die Nitrierung so zu leiten, dass bei einer wesentlichen Steigerung der Ausbeute an m-Dinitrobenzol die Menge der Isomeren verringert wird.

Diese Frage wurde schon öfters in der Literatur behandelt, so von *Holdermann*¹⁾, *Blechta* und *Pátel*²⁾, *L. A. Pinck*³⁾, *Haines* und *Adkins*⁴⁾ und *Varma*⁵⁾.

Es scheinen jedoch alle Verfahren den einen Nachteil zu besitzen, dass sie mit verhältnismässig teuren Materialien arbeiten und die Gesamtausbeuten diejenigen bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure meistens, so weit es sich entnehmen lässt, nicht erreichen. Nun haben schon vor Jahren *A. Holleman*⁶⁾ und *B. R. de Bruyn*⁷⁾ Untersuchungen angestellt über den Einfluss einerseits der Schwefelsäurekonzentration auf die Zusammensetzung und andererseits denjenigen der Temperatur. Sie finden, dass der Wassergehalt auf das Verhältnis der Isomeren nur einen geringen Einfluss hat, dass hingegen die Temperatur eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt. Diese Autoren bestimmen den Gehalt an o- und p-Dinitrobenzol, unter Voraussetzung, dass keine andern Beimengungen vorhanden sind, wie schon erwähnt, mit Hilfe des Pyknometers, eine Methode, die recht genaue Resultate geben soll, aber für technische Betriebe zu kompliziert ist. Ihre Versuche führten sie aber nur zwischen 0° C und 40° C aus, so dass uns kein klarer Überblick gegeben wurde über den Einfluss im gesamten praktischen Temperaturbereich.

Diese Untersuchungen veranlassten uns, diesbezügliche Versuche anzustellen und auf das Intervall von -17° C bis +129° C auszuweiten. Insbesondere war es wichtig zu wissen, ob und wie dabei der Gehalt an m-Dinitrobenzol wesentlich gesteigert wird und wie das Verhältnis der o- und p-Isomeren zueinander sich ändert.

In früheren Versuchen hatten wir beobachtet, dass sich das Dinitrobenzol in konz. Schwefelsäure auflöst und daraus mit Wasser fällbar ist. Unsere Untersuchungen, die wir damals anstellten, gingen darauf hinaus, gemäss den Angaben von *Holleman* ein hochprozentiges m-Dinitrobenzol zu erhalten. *Holleman* und *de Bruyn* arbeiteten aber, wie es scheint, nicht mit einem solchen Überschuss an Schwefelsäure, sodass in der Kälte das Dinitrobenzol schon während der Reaktion auskrystallisieren musste, wobei durch Einschluss noch etwas Nitrobenzol unverändert blieb. Auch arbeiteten sie nicht mit höchstprozentigen Säuren, wobei sie selbst bemerkten, dass das Wasser die Reaktion enorm verlangsamt. — Wir verwendeten ein Gemisch von 150 g rauchender Salpetersäure, 600 g Schwefelsäure-Monohydrat und 300 g 66-proz. Oleum auf 2 Mole Nitrobenzol und führten die Reaktion unter Kühlung auf 5—10° C zu Ende. Die

¹⁾ B. 39, 1256 (1906).

²⁾ Ztschr. f. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 22, 314 (1927).

³⁾ Am. Soc. 49, 2536 (1927).

⁴⁾ Am. Soc. 47, 1419 (1925).

⁵⁾ Am. Soc. 47, 143 (1925).

⁶⁾ B. 39, 1715 (1906).

⁷⁾ R. 19, 79 (1900).

Säurelösung wurde darauf mit 50-proz. Schwefelsäure auf einen bestimmten Prozentgehalt verdünnt, womit eine fraktionierte Fällung des Dinitrobenzols erreicht wurde. Unsere Erwartungen, auf diese Weise zu einem reineren Dinitrobenzol zu gelangen, wurden zum Teil erfüllt, indem wir durch Fällungen aus 90-, 85- und 80-proz. Schwefelsäure verschiedene Reinheiten erzielten. Die an Isomeren reicheren Präparate wurden dabei bei niedrigerer Konzentration erhalten. Leider ist aber diese Methode in der Technik nicht gut verwendbar, da die Menge an wirklich hochprozentigem Dinitrobenzol recht klein ist. Immerhin dürfte die graphische Darstellung der Erstarrungspunkte der verschiedenen Fällungen von Interesse sein:

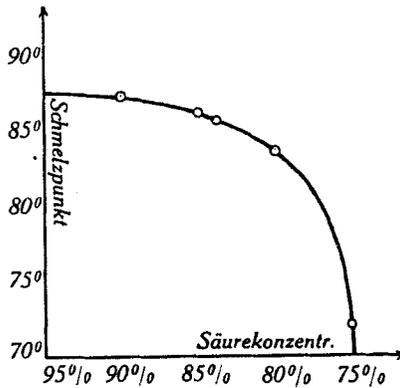


Fig. 3.

Es ist daraus ersichtlich, dass bei einer Verdünnung auf 75% die Fällung beendet ist. Ferner sehen wir, dass es kaum möglich sein wird, aus einem Isomeren enthaltenden Gemisch auf diesem Wege zu einem chemisch reinen Dinitrobenzol zu gelangen.

Unsere Versuche zur Feststellung der Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Nitriertemperatur stützten sich auf die vorstehenden Untersuchungen. Da man sich aber nur ein richtiges Bild beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen machen kann, so hielten wir uns an bestimmte Ansatzmengen:

Für hohe Temperaturen war es, der starken Rauchentwicklung wegen, nicht möglich, eine grosse Menge Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu verwenden. Deshalb gliederten wir die Untersuchungen in zwei Teile: Von -17°C bis $+65^{\circ}\text{C}$ wurde folgendes Mischungsverhältnis angewandt:

1500 g Schwefelsäure-Monohydrat,
 250 g Salpetersäure, rauchend,
 246 g Nitrobenzol,

und von 65°C bis 129°C :

900 g Schwefelsäure, konz.,
 284 g Salpetersäure, 88%,
 246 g Nitrobenzol.

Im weiteren liessen wir bei niederen Temperaturen (-17 bis 65°C) das Nitrobenzol in die Mischsäure eintropfen, wodurch sich die Temperatur besser konstant halten liess und das Nitrobenzol auf diese Weise nicht zum Gefrieren kam. Über 65°C tropfte die Säure zum Nitrobenzol. Die Temperatur wurde nach der Einstellung mit dem Ölbad, bzw. Kochsalz-Eismischung, durch die Geschwindigkeit des Eintropfens reguliert.

Tabelle V.
Analysen verschiedener Nitrierungsprodukte.

Temperatur $^{\circ}\text{C}$	H_2SO_4 g u. %	HNO_3 g u. %	Nitro- benzol	Zeit Std.	Smp. $^{\circ}\text{C}$	% o- + p- Dinitrobenz.
124—129	900 (98%)	284 (88%)	246	$\frac{3}{4}$	79,9	14,3
108—113	900 (98%)	284 (88%)	246	$1\frac{1}{4}$	81,2	12,4
90—100	900 (98%)	284 (88%)	246	$1\frac{1}{2}$	80,0	13,0
65— 75	900 (98%)	284 (88%)	246	$1\frac{1}{2}$	82,1	10,8
65— 69	1500 (100%)	250 (rauchd.)	246	$1\frac{1}{2}$	83,0	10,9
25— 29	1500 (100%)	250 (rauchd.)	246	$1\frac{3}{4}$	85,0	7,4
- 5 bis + 5	1500 (100%)	250 (rauchd.)	246	2	86,8	5,3
-17 bis -10	150 (105%)	25 (rauchd.)	24,6 ¹⁾	4	86,9	4,9

Die Aufarbeitung des Nitrierungsproduktes geschah immer auf dieselbe Weise: Die Säure wurde auf viel Eis-Wasser-Mischung gegossen, das ausgefällte Dinitrobenzol abfiltriert, dann mit warmem Wasser durchgerührt und endlich die mit Soda gut neutralisierte wässrige Aufschlemmung über Nacht stehen gelassen, hierauf das Dinitrobenzol abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet und so zur Analyse verwendet.

Unsere Versuche bestätigten in vollem Masse die Annahme *Holleman's*. Auffallend ist indessen die Anormalität der Gehaltskurve bei 90 — 110°C , die wir uns nicht ohne weiteres erklären können. Die wiederholten Versuche haben indessen gezeigt, dass sie tatsächlich besteht und dies nicht, wie wir zuerst glaubten, auf Analysefehlern oder falschen Temperaturmessungen beruht. Es lässt sich hier lediglich eine Annahme machen, die Bezug nimmt auf die verschiedenen Arbeiten mit nitrosen Gasen (vgl. Anm. 1—5, S. 38), wonach die Gegenwart freier nitrosen Gase prozentual mehr m-Dinitrobenzol entstehen lässt (dies gilt selbstverständlich nur für hohe Temperaturen), als bei der gewöhnlichen Nitrierung bei gleicher Temperatur entstehen würde. Nun zeigt in der Tat 88-proz. Salpetersäure bei hohen Temperaturen Zersetzungserscheinungen unter Bildung nitrosen Gase (eine allbekannte Tatsache!). Bei tieferer Temperatur bleiben diese aus. Im Falle der Richtigkeit dieser Annahme dürfte dieses einen Blick in den Reaktionsmechanismus bei der Nitrierung geben, würde indessen der Meinung von *Maljarewsky*²⁾ widersprechen, der eine maximale Ausbeute an m-Dinitrobenzol bei 80°C gefunden zu haben glaubt.

¹⁾ Gelöst in 30 g Schwefelsäure-Monohydrat, um ein Gefrieren des Nitrobenzols im Tropftrichter zu vermeiden.

²⁾ C. 1927, II, 2107.

Zur Ermittlung der übrigen Isomeren wurden die auf obige Weise erhaltenen Produkte im Vakuum destilliert (gemäss Vorschrift S. 30). Dabei stieg erwartungsgemäss der Schmelzpunkt bei den warm nitrierten etwas mehr als bei den kalt nitrierten, da im ersten Falle mehr Nebenprodukte entstehen. Das prozentuale Verhältnis der Isomeren zueinander blieb, wie Stichproben gezeigt haben, dasselbe. Auch bei diesen Schmelzpunktanalysen wurden die Angaben *Holleman's* in vollem Masse bestätigt, indem sich eine stete Verschiebung des Gehalts an o- und p-Dinitrobenzol zeigte, bei Erhöhung der Nitriertemperatur zu Gunsten von o-Dinitrobenzol, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle VI.
Schmelzpunktanalysen von Nitrierungsprodukten.

Nitrier- temperatur	Schmelzpunkt		Zusammensetzung des Dinitrobenzols			% p-D. bei o + p =100%
	undestill. °C	destilliert °C	m-D.	o-D.	p-D.	
124—129	79,9	80,4	85,7	13,9	0,4	3%
108—113	81,2	82,4	87,6	10,2	2,2	18%
90—100	80,0	81,1	87,0	11,8	1,2	9%
65—75	82,1	83,2	89,2	8,7	2,1	19%
65—69	83,0	83,7	89,3	7,7	3,0	28%
25—29	85,0	85,7	92,6	5,0	2,4	32%
- 5 bis + 5	86,8	87,0	94,7	3,5	1,8	34%
- 17 bis - 10	86,9	87,3	95,1	2,5	2,4	49%

Damit ist uns eine Möglichkeit gegeben, bei guter Ausbeute (95—97%) ein technisches Dinitrobenzol zu erhalten, das nur eine Verunreinigung von 5—6% Isomeren hat. Zudem bleiben die bei warmer Nitrierung entstehenden farbigen Nebenprodukte aus. Freilich bedarf ein Ansatz in der Kälte einer längeren Nitrierdauer, um die Temperatur (starke Wärmetönung!) nicht zu stark zu steigern. Auch ist mehr Säure notwendig, die aber nach der Ausfällung des Dinitrobenzols mit Wasser, wie gezeigt wurde, noch 75—80-proz. ist und für weitere Nitrierungen mit Oleum zu Monohydrat aufgefrischt werden kann, oder anderweitig Verwendung findet. Zudem zeigt sich bei dieser Arbeitsart der Vorteil, dass sich keine nitrosen Gase entwickeln.

Um nun aus diesem hochprozentigen Rohprodukt technisch reines Dinitrobenzol zu gewinnen, kann eines der im 2. Kapitel beschriebenen Reinigungsverfahren angewandt werden. Die Krystallisation aus Alkohol lässt sich in diesem Falle ohne weiteres anwenden, wobei direkt ein Dinitrobenzol von ca. 99% Gehalt erhalten wird. Selbstverständlich dürfte auch hier die Reinigung mit Natriumdisulfid im Vorder-

grund stehen, wobei am Schlusse der Reaktion der Alkohol direkt abdestilliert werden kann. Durch die Vakuumdestillation dürfte ein 99,6-proz. Produkt erhalten werden.

Zum Schlusse sei noch ein kleiner Beitrag zur physiologischen Wirkung der Dinitrobenzole gegeben. Der Schreibende war in der glücklichen Lage, gegen das Dinitrobenzol als solches in grossem Masse unempfindlich zu sein. Die direkte häufige Berührung des Dinitrobenzols übte absolut keine nachteilige Wirkung aus. Hingegen zeigte es sich, dass die eingeatmeten Dämpfe, insbesondere die Äthylalkohol-haltigen (im Gegensatz dazu bei Methylalkohol kaum), die üblichen Vergiftungserscheinungen (akute Cyanose) hervorriefen, allerdings nicht in dem in der Literatur beschriebenen¹⁾ Masse. Die äusserlichen Symptome verschwanden im allgemeinen wieder nach einem guten Schläfe. Kopfweh konnte nur in einem besonders krassen Falle beobachtet werden. Eine Blutuntersuchung 6 Tage nach dieser Vergiftung zeigte hingegen eine normale Zahl von Erythrocythen und keine Degenerationserscheinung des Blutes. Immerhin ist trotzdem bei jedem Arbeiten mit Dinitrobenzol äusserste Sorgfalt und vor allem Reinlichkeit am Platze. — Die drei Dinitrobenzole untereinander zeigen, analog ihrem chemischen Verhalten, in ihrer Giftigkeit keine grossen Unterschiede. Das p-Dinitrobenzol scheint etwas heftiger zu wirken, als die beiden andern.

Zusammenfassung.

1. In den vorstehenden Untersuchungen wurde bestätigt, dass bei der Nitrierung des Nitrobenzols stets alle drei Dinitrobenzole gebildet werden. Der Gehalt an m-Dinitrobenzol richtet sich nach der Nitriertemperatur, jedoch schwankt er nur innerhalb der verhältnismässig kleinen Grenzen von 85—95%. Um ein reineres m-Dinitrobenzol zu gewinnen, ist daher nach jeder Nitrierung eine Nachbehandlung notwendig. — Durch Katalysatoren können keine besseren Resultate erzielt werden.

2. Das Verhältnis von ortho- zu para-Dinitrobenzol verschiebt sich bei steigender Nitrierungstemperatur von 51:49% (–17°) auf 97:3% (+129°).

3. Die Angaben von *Holleman* und *de Bruyn* wurden durch die vorliegende Arbeit bestätigt und erweitert.

4. Die ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften erschweren eine Trennung der Isomeren. Immerhin gelingt es, unter merklichen Verlusten an m-Dinitrobenzol, dieses durch Umkrystalli-

¹⁾ Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. 13, 245, 268 (1918); 14, 143 (1919).

sieren in Methyl- oder Äthylalkohol rein zu gewinnen. Besser aber ist die chemische Trennung. Hier ist vor allem die Reaktion mit Natriumdisulfid technisch verwendbar, unter Anwendung von heissem Methyl- oder Äthylalkohol als Lösungsmittel und nachheriger Vakuumdestillation des unzersetzten Dinitrobenzols. Hierbei wird ein nahezu chemisch reines m-Dinitrobenzol in guter Ausbeute erhalten. — Für wissenschaftliche Zwecke empfiehlt es sich hingegen, mit Natriumhydroxyd, Natriummethylat oder Ammoniak und Methylalkohol als Lösungsmittel zu arbeiten. Die Gesamtausbeute bleibt indes hinter derjenigen mit Disulfid zurück. — Bei allen diesen alkalischen Reinigungsmethoden schadet aber die Gegenwart von Wasser ganz beträchtlich, indem dadurch auch das m-Dinitrobenzol mitangegriffen wird, am meisten wohl bei methylalkoholischem Ammoniak.

5. Zur Ermittlung des Isomergehalts der Dinitrobenzole dient eine kombinierte chemisch-physikalische Analyse. Für die chemische Analyse dient die Reaktion mit Natriummethylat zur Bestimmung der Summe von o- und p-Dinitrobenzol, wobei eine ihnen äquivalente Menge Methylat verbraucht wird. Daraus kann der Gehalt an m-Dinitrobenzol, als Ergänzung zu 100%, in guter Annäherung ermittelt werden. Zur Bestimmung der o- und p-Isomeren bedient man sich, als physikalische Analyse, des Schmelzpunktes des im Vakuum destillierten Dinitrobenzols, unter Zuhilfenahme des Schmelzdiagramms der Dinitrobenzole. — Auf diese Weise lassen sich alle Gemische der drei isomeren Dinitrobenzole in befriedigender Weise bestimmen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David, auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, für seine vielen wertvollen Ratschläge und sein reges Interesse herzlich zu danken.

Zürich, Organisch-techn.-chemisches Laboratorium der E. T. H.

Phosphor-, Stickstoff- und Siliciumgehalt der Stärkefraktionen

von M. Samec.

(28. XI. 31.)

I.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit „Beiträge zur physikalischen Struktur der Stärke“, kamen P. Karrer und E. v. Krauss¹⁾ zu einigen Folgerungen, welche auf den ersten Blick mit einer Reihe von Beobachtungen anderer Forscher im Widerspruch stehen und daher der Klarheit zuliebe hier näher diskutiert werden sollen.

Die genannten Autoren fassen ihr Ergebnis folgendermassen zusammen:

„Eine Parallelität des Kleisterungsvermögens und der Viskosität einerseits, des Phosphorgehaltes andererseits, besteht nicht“...

¹⁾ P. Karrer und E. v. Krauss, Helv. 12, 1144 (1929).