

## Verfahren zur Herstellung von $\alpha$ -Trinitrotoluol.

Von

C. Häussermann.

Im Anschluss an die in No. 17 d. Z. gemachten Angaben über die „explosiven Eigenschaften des Trinitrotoluols“ theile ich nachstehend ein Verfahren zur Herstellung dieses Körpers mit, welches sich wegen des verhältnissmässig geringen Aufwands an Salpetersäure, sowie des Wegfalls der sonst dazu verwendeten rauchenden Schwefelsäure auch für das Arbeiten in grösserem Maassstab empfiehlt.

Man kann zwar das Toluol direct in einer einzigen Operation in das Trinitroderivat ( $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$ ) überführen<sup>1)</sup>; doch ist es zweckmässiger, vom o-p-Dinitrotoluol auszugehen<sup>2)</sup>, welches man sehr leicht im reinen Zustand erhält, indem man zu 100 Th. p-Nitrotoluol eine Mischung von 75 Th. Salpetersäure (von 91 bis 92 Proc.  $\text{HNO}_3$ ) mit 150 Th. Schwefelsäure (von 95 bis 96 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in dünnem Strahl unter beständigem Umrühren einfliessen lässt. Hierbei wird die Temperatur durch Kühlen des Nitrirgefässes derart geregelt, dass sie sich zwischen 60 bis 65° bewegt, wobei das Ganze immer flüssig bleibt. Sobald alle Nitrirsäure eingelaufen ist, erhitzt man  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 80 bis 85° und trennt dann nach dem Erkalten die noch etwa 5 Proc.  $\text{HNO}_3$  enthaltende Abfallsäure vom Rohproduct.

Dasselbe bildet direct nach dem Entsäuern eine durchaus krystallinische Masse vom Erstarrungspunkt 69,5°, welche vollkommen frei von Mono- und Trinitrotoluol ist.

Eine gleichzeitige Bildung von Isomeren findet bei der Nitrirung des p-Nitrotoluols nicht, eine solche von Oxydationsproducten nur in äusserst geringer Menge statt und entspricht die Ausbeute beinahe völlig der von der Theorie geforderten (130 statt 132,5 Proc.).

Die Einführung einer dritten Nitrogruppe

in das o-p-Dinitrotoluol<sup>3)</sup> erfolgt verhältnissmässig viel schwieriger und weniger glatt, als im vorbergehenden Fall; doch gelingt es, den Process zu einem praktikablen zu gestalten, wenn man in der Art verfährt, dass man den Dinitrokörper unter Anwendung gelinder Wärme in der 4 fachen Menge Schwefelsäure (von 95 bis 96 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) löst, dieser Flüssigkeit unter guter Abkühlung das 1,5 fache Gewicht (von Dinitrotoluol) an Salpetersäure (von 90 bis 92 Proc.  $\text{HNO}_3$ ) zusetzt und dann unter gelegentlichem Umrühren auf 90 bis 95° erwärmt.

Die anfangs klare Lösung beginnt sich nach kurzer Zeit zu trüben und scheidet auf ihrer Oberfläche ein hellgelbes Öl ab, dessen Menge sich allmählich vermehrt. Die Reaction ist nur von einer ganz mässigen Gasentwicklung begleitet und kann als beendet angesehen werden, wenn letztere ganz aufhört, was nach 4 bis 5 Stunden der Fall ist. Man unterbricht dann die Operation, lässt erkalten und wäscht den Rückstand nach dem Abziehen der noch etwa 8 Proc.  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Abfallsäure, welche sich event. im Gloverthurm verwerthen lässt, mit heissem Wasser und sehr verdünnter Soda-

<sup>1)</sup> Entgegen den Angaben Geitner's (Kekulé, Chemie der Benzolderivate II, 308) lässt sich das 1, 2, 4 Dinitrotoluol mittels Kaliumpermanganat in die entsprechende Dinitrobenzoesäure überführen und dürfte die Anwendung dieses Oxydationsmittels der schon früher von Tieman und Tudson (Ber. 3, 223. Wurster, Ber. 7, 143) zu demselben Zweck vorgeschlagenen Salpetersäure vorzuziehen sein, obwohl man nur etwa 20 Proc. vom Gewicht des angewandten Nitrokörpers an Säure erhält. Man verfährt in der Art, dass man das Dinitrotoluol mit der 3fachen Menge Permanganat in 2proc. Lösung bei einer Temperatur von 90 bis 95° unter beständigem Umschütteln digerirt und das entfärbte und erkaltete klare Filtrat auf  $\frac{1}{15}$  des ursprünglichen Volumens eindampft, worauf nach dem Übersättigen mit Schwefelsäure und mehrstündigem Stehenlassen die Dinitrobenzoesäure in Form gelbgefärbter Tafeln ausfällt. Nach dem Wiederabscheiden aus dem Bariumsalz und Umkrystallisiren aus kochendem Benzol, von welchem sie die 60fache Menge erfordert, bildet sie feine, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 180. Die o-p-Dinitrobenzoesäure ist leicht in Äther, dagegen schwer in Benzol löslich (bei 30° 1:140) und beruht die entgegenstehende Angabe in Beilstein, Hdb. d. org. Chemie II, 789 offenbar auf einem Druckfehler.

Auch das 1, 2, 6 Dinitrotoluol geht beim Behandeln mit Permanganat in die entsprechende Dinitrobenzoesäure vom Smp. 202° über.

<sup>1)</sup> Wilbrand, Annalen 133, 178.

<sup>2)</sup> P. Hepp, daselbst 215, 364.

lösung. Man erhält auf diese Weise aus 100 Th. Dinitrotoluol etwa 105 Th. Trinitrotoluol in Form einer in der Kälte fast weissen, grossstrahlig krystallinischen Masse, welche ohne weitere Reinigung einen Erstarrungspunkt von  $79^{\circ}$  zeigt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht, wenn auch nicht in jedem Verhältniss löslich ist<sup>4)</sup>, erhält man das Trinitrotoluol in Form grosser, stark glänzender Krystalle vom Schmelzpunkt  $81,5^{\circ}$ .

Geht man statt von dem reinen von dem gewöhnlichen, bei  $60$  bis  $64^{\circ}$  schmelzenden technischen Dinitrotoluol aus, so ist der Verlauf der Reaction ein weniger ruhiger und entwickeln sich namentlich beim Beginn des Erhitzens rothe Dämpfe, was auf eine theilweise Zerstörung von Substanz hinweist. Man erhält zwar schliesslich gleichfalls reines 1, 2, 4, 6 Trinitrotoluol, da die beiden, den Hauptbestandtheil des Ausgangsmaterials bildenden Isomeren in ein und dasselbe Trinitroderivat übergehen; doch stellt sich die Ausbeute, sowie der thatsächliche Verbrauch an Salpetersäure um etwa 10 Proc. ungünstiger, als bei Anwendung des ersteren Products. Beim Waschen des Trinitrotoluols ist zu beachten, dass es in heissem Wasser nicht ganz unlöslich ist — aus 1 l der kochend gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten etwa 1,5 g ab — und dass freie oder kohlen saure Alkalien selbst im verdünnten Zustand eine tiefgehende, mit Braunfärbung verbundene Zersetzung hervorrufen, wie dies schon von P. Hepp beobachtet worden ist. Selbst beim Stehenlassen mit concentrirter Kalilauge in der Kälte tritt schon nach kurzer Zeit eine schwache Ammoniakabspaltung ein, ein Verhalten, welches übrigens zahlreiche zwei- und mehrfach nitrirte aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen.

Stuttgart, chem.-technologisches Laboratorium der Techn. Hochschule. October 1891.

## Über die Zusammensetzung des für chemische Geräte geeigneten Glases.

Von

Prof. Dr. R. Weber in Berlin<sup>1)</sup>.

Die Klagen über die ungenügende Widerstandsfähigkeit vieler im Handel vorkommender, zu chemischen Arbeiten bestimmter

<sup>4)</sup> 1 Th. Substanz erfordert bei  $22^{\circ}$  etwa 61 Th., bei  $58^{\circ}$  etwa 10 Th. Alkohol von 98 Proc. zur Lösung.

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Hauptversammlung in Goslar, S. 591 d. Z.

Glasgeräte sind in neuerer Zeit wiederholt laut geworden. Dabei ist der Meinung Ausdruck gegeben, es sei doch früher dieses Glas besser gewesen. Man beklagt diesen Übelstand sowohl bei den Hüttenartikeln, Kochflaschen, Retorten, Bechergläsern, als auch bei den aus Röhren vor der Lampe geblasenen kleineren Apparaten, Kölbchen, Büretten, Pipetten, Kaliapparaten. Von anderer Seite stellt man diese Klagen als übertrieben, die Ansprüche der Chemiker als zu weitgehend hin.

Im Anschlusse an eine, vor einer längeren Reihe von Jahren ausgeführte, in der Folgezeit mehrfach ergänzte Untersuchung, welche darauf hinzielte, die Beziehung zwischen der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Glasarten und ihrer chemischen Zusammensetzung darzulegen, bin ich dieser Frage, auf welche sich die nachfolgend erörterte Untersuchung bezieht, näher getreten. Ich habe die Resultate dieser letzteren Arbeit bereits am 2. April d. J. im Sprechsaal No. 14 veröffentlicht.

Vor dem Eingehen hierauf bemerke ich, dass ich damals eine grössere Anzahl hinsichtlich ihrer Widerständigkeit sehr verschieden qualificirter Gläser auf das Mischungsverhältniss ihrer Bestandtheile untersucht, deren sehr abweichendes Verhalten gegen Wasser, Säuren u. s. w. vergleichsweise ermittelt habe. Dabei stellten sich ziffermässige Normen hinsichtlich des Grades ihrer Widerständigkeit und ihrer Zusammensetzung heraus (vgl. *Annal. Phys.* 1880 Bd. 4 S. 341).

In gleicher Absicht, im Verfolge früherer Beobachtungen, wurde die Prüfung des Apparatenglases auf Widerständigkeit und chemische Zusammensetzung vorgenommen; dieselbe war lediglich eine Bestätigung der weitschichtigen früheren Arbeit.

Es seien zuerst Beispiele sehr mangelhafter Gläser behandelt: Vor längerer Zeit wurde mir ein Bruchstück von einer fein getheilten Bürette vorgelegt, welche auf der Innen- und der Aussenfläche so rauh geworden war, dass sich kaum noch die Theilung erkennen liess. Bei gelindem Erhitzen lösten sich von beiden Flächen glimmerartige Blättchen ab, ein charakteristisches Merkmal höchst mangelhaften Glases. Grob gekleinete Bruchstücke davon gaben bei kurzzeitigem Kochen mit Wasser so viel Alkali ab, dass darauf derart intensiv die allgebräuchlichen Indicatoren, Lackmus, Curcuma, Phtalein-Reagens so stark reagirten, wie dieses nicht entfernt bei regelrecht gemischten Gläsern der Fall ist. Auch führte ich darauf die eigenartige Reaction in ge-