

Dagegen ist die Natriumpresse als ein Vorlesungsapparat ganz besonders zu empfehlen, da sie einige der Charaktere der Alkalimetalle in überraschender Weise zur Anschauung bringt.

*Umgekehrter Leidenfrost'scher Versuch zur Veranschaulichung des Verhaltens der Alkalimetalle zum Wasser. [33.]*

Nach der Verbrennung des Metalls schwimmt das gebildete Kaliumhydrat noch einige Augenblicke als glühende Kugel auf dem Wasser, um schliesslich mit explosivem Aufzischen in demselben zu verschwinden. Um die Ursache der kleinen Explosion zu illustriren, bediene ich mich seit vielen Jahren eines Versuches, welcher in dieser Anwendung einem grösseren Kreise von Fachgenossen, dem ich ihn vor einiger Zeit zeigte, unbekannt war, weshalb er hier kurz erwähnt werden möge. Ich glaube, dass der Versuch, obwohl für einen ganz anderen Zweck, zuerst von Herrn Boutigny angestellt worden ist.

Ein Ellipsoid aus reinem Silber von etwa 150 — 160 Grm. Gewicht ist mit einer Oese versehen, durch welche zur Handhabung ein starker Kupferdraht geschlungen ist. Nun wird das Silber entweder über einem kräftigen Luftbrenner oder mit Hülfe eines Gebläses zur stärksten Rothgluth gebracht und alsdann rasch in ein grosses Becherglas voll Wasser eingesenkt. Das erhitzte Metall taucht ohne Zischen in das Wasser ein und hält sich 5 bis 6 Secunden sichtbar rothglühend unter der Oberfläche. Alsdann erfolgt plötzlich eine heftige Explosion, bei welcher das Wasser nach allen Seiten umhergeschleudert und das Becherglas gewöhnlich zertrümmert wird.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Dr. A. Bannow und Julius Uppenkamp, die mich bei Ausbildung einiger der beschriebenen Versuche freundlichst haben unterstützen wollen, meinen besten Dank zu sagen.

### 156. Paul Wagner: Weitere Beobachtungen über das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCl.)

Im weiteren Verfolg meiner Arbeit, deren erste Ergebnisse ich der Gesellschaft bereits mitgetheilt habe, bin ich zu dem Paratoluidin übergegangen und habe aus demselben die Nitroacetyloluide dargestellt, um, über die Nitrotoluidine hinweggehend, zu den entsprechenden Nitrokresolen zu gelangen.

Da sich bei der Nitrirung des Acetyloluidids am leichtesten und in überwiegender Menge die Dinitroverbindung bildet, so will ich

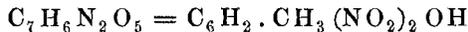
zunächst das Verhalten des Dinitroacetoluidids beschreiben. Nach längerem Kochen der Dinitroverbindung, wobei reichliche Ammoniakentwicklung wahrgenommen wurde, suchte ich das Dinitrokresol in ähnlicher Weise wie das Nitrophenol zu gewinnen, konnte jedoch kaum Spuren des Körpers auffinden, und auch in einem zweiten, in gleicher Art und mit vieler Vorsicht angestellten Versuche wurden nur unfassbare Zersetzungsproducte beobachtet.

Es schien daher, um die Reaction besser überwachen zu können, zweckmässig, zunächst die Acetgruppe aus der Verbindung zu eliminiren, was durch alkoholisches Ammoniak bei  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$  mit grosser Leichtigkeit erzielt wird. Auf diese Weise wurde eine fast theoretische Ausbeute an Dinitrotoluidin erhalten. Diese Methode ist überhaupt für die Darstellung von Nitraminen mit alkaliunfester Nitrogruppe sehr zu empfehlen. Die Acetgruppe tritt in dieser Reaction nicht als Acetamid, wie man wohl hätte erwarten können, sondern in der Form von Ammoniumacetat aus.

Das Dinitrotoluidin wurde nunmehr mit schwacher Natronlange im Sieden erhalten, wobei eine starke Ammoniakentwicklung erfolgte. Nach einer halben Stunde war die Reaction beendigt, die Flüssigkeit enthielt kein Dinitrotoluidin mehr, setzte aber beim Erkalten rothe Nadeln ab, welche als das Natriumsalz des Dinitrokresols erkannt wurden. Mit Salzsäure versetzt lieferten dieselben einen schmutzig gelben Niederschlag, welcher sich, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, in gelbe, verfilzte Nadeln von Dinitrokresol verwandelt.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei  $83.5^{\circ}$  C. Das Dinitrokresol ist schwer löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether; aus ersterem wird es durch Wasser gefällt.

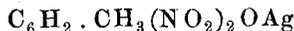
Die Formel:



verlangt folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>7</sub>	84	42.42	42.38
H <sub>6</sub>	6	3.03	3.34
N <sub>2</sub>	28	14.14	—
O <sub>5</sub>	80	40.41	—
	198	100.00	

Eine weitere Bestätigung gab die Analyse des Silbersalzes, welches



enthält:

	Theorie.	Versuch.
Silber	35.40	35.35.

Das Silbersalz krystallisirt in rothen Nadeln, welche in Wasser

ziemlich leicht löslich sind, sich jedoch beim Erhitzen der Lösung auf 100° C. oder im trocknen Zustande allmählich zersetzen.

Das Natriumsalz bildet dunkelrothe Krystalle, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind; ein ähnliches Verhalten zeigt das Kaliumsalz.

Nach diesen Ergebnissen ist es wohl unzweifelhaft, dass das von mir aus dem Dinitranilin gewonnene Dinitrokresol mit den Dinitrokresolen identisch ist, von welchen Hr. Prof. Wichelhaus<sup>1)</sup> in einer der letzten Sitzungen der Gesellschaft eine Zusammenstellung gegeben hat.

Bei der Behandlung des Mononitracettoluidids mit Alkalien gestalteten sich die Verhältnisse etwas anders. In diesem Falle war es nicht nöthig, das Nitrotoluidin darzustellen; es musste in der That ziemlich lange mit concentrirter Natronlauge digerirt werden, bevor eine vollständige Verwandlung in Nitrokresol bewerkstelligt werden konnte.

Das gebildete Natriumsalz, welches wegen seiner grossen Löslichkeit fast gänzlich in der Flüssigkeit verblieb, wurde durch Salzsäure zersetzt, welche einen gelbgrünen Niederschlag fällte, dessen aromatischer Geruch sofort an den des Nitrophenols erinnerte.

Es wurde vergeblich versucht, diesen Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol im Zustande der Reinheit zu erhalten. Die Reindarstellung gelingt aber leicht, wenn man die Nitroverbindung in einem Strome Wasserdampf destillirt; in kurzer Frist ist alles Nitrokresol in Oeltropfen übergegangen, welche schnell zu hellgelben Krystallen erstarren.

Die Analyse zeigte, dass hier in der That das reine Mononitrokresol vorlag.

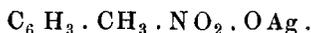
Die Formel:



erheischt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	54.90	55.14	54.74
H <sub>7</sub>	7	4.58	4.96	4.90
N	14	9.15	—	—
O <sub>3</sub>	48	31.37	—	—
	153	100.00.		

Das weiter unten näher erwähnte Silbersalz hat die Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> Wichelhaus, diese Ber. VII, 176.

	Theorie.	Versuch.
Silber	41.53	41.40.

Das Mononitrokresol ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in krystallinischem Zustande ausgeschieden.

Die Krystalle bestehen aus gelben abgeplatteten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 33<sup>o</sup>.5 C. gefunden wurde.

Von den Salzen des Mononitrokresols sind bis jetzt, da die Ausbeute eine sehr geringe war, nur das Natrium- und das bereits erwähnte Silbersalz dargestellt worden; ich hoffe jedoch bald mehr Material zu beschaffen, um das Studium dieses schönen Körpers weiter ausführen zu können.

Noch habe ich zu erwähnen, dass ich analoge Versuche mit den aus Tri- und Dinitrotoluol erhaltenen Di- und Mononitrotoluidinen angestellt habe, welche indessen, wie dies ja auch nach den bereits vorliegenden Erfahrungen zu erwarten stand, keine Phenole liefern.

Ich gedenke diese Versuche auch noch auf die Derivate des flüssigen Toluidins auszudehnen.

### 157. Rud. Biedermann und L. Remmers: Bromnitronaphtol.

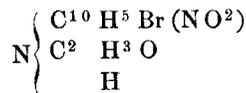
(Vorläufige Notiz.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCI; vorgetragen vom Verfasser).

In letzterer Zeit ist öfters in nitrirten aromatischen Aminen durch Kochen mit concentrirter Natronlauge die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden. Wir wollten versuchen, ob dieselbe Reaction statt hat, wenn anstatt der Nitrogruppe ein anderer negativer Körper in dem Molecul enthalten ist. Wir stellten deshalb das schon von Hrn. Rother<sup>1)</sup> erhaltene Bromacetnaphtalid dar durch Bromiren von Acetnaphtylamin in essigsaurer Lösung. Der Körper schmilzt bei 190<sup>o</sup>.

Durch noch so lange fortgesetztes Kochen mit Natronlauge konnte keine Ammoniak-Entwicklung bemerkt werden. Sobald aber noch die Nitrogruppe eingeführt worden war, trat dieselbe alsbald ein.

Durch vorsichtiges Nitriren in essigsaurer Lösung erhält man aus dem Bromacetnaphtalid das Brommononitroacetonaphtylamin:



<sup>1)</sup> Rother, diese Ber. IV, 850.