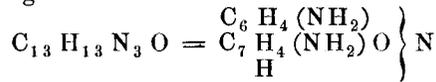


Die Analyse zeigte, dass der Körper in der That die erwartete Zusammensetzung:

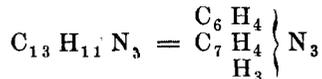


besass.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₁₃	156	68.71	68.28	—
H ₁₃	13	5.72	6.07	—
N ₃	42	18.50	—	18.13
O	16	7.07	—	—
	237	100.00.		

Die beiden Nitrogruppen waren demnach einfach in Amidogruppen übergegangen, ohne dass eine weitere Veränderung in dem Benzoylrest stattgefunden hatte.

Ich unterwarf alsdann das Dinitrobenzanilid der Einwirkung von nascentem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) und fand, dass es sich nach und nach auflöste. Nach dem Abdampfen der durch Schwefelwasserstoff vollständig von Zinn befreiten Lösung schieden sich lange, weisse Nadeln aus und ich erhielt ein Chlorid, welches von dem Salz des Diamidobenzanilids wesentlich verschieden war. Es ist höchst wahrscheinlich das Chlorid der erwünschten Base, der also die Formel:



zukommen würde.

Weitere Versuche müssen indessen diese Vermuthung bestätigen.

366. Paul Wagner: Ueber Nitrokresol.

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

Bei der Fortsetzung meiner Arbeit ¹⁾ musste ich leider die Erfahrung machen, dass sich die Salze des Mononitrokresols beim Kochen der Lösungen, oder beim Erhitzen im trocknen Zustande mehr oder weniger zersetzen, was mir die Darstellung reiner Salze bedenklich erschwerte.

Ausserdem vermag das Nitrokresol aus kohlensauen Salzen die Kohlensäure kaum auszutreiben. Das Natriumsalz $\text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{ONa}$ besteht aus dunkelrothen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; dasselbe ist ausser dem Kaliumsalz, welches ihm in

¹⁾ Wagner, diese Ber. VII, 535.

allen Eigenschaften gleicht, das einzig beständige Salz. Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat aus der Lösung des Natriumsalzes als ziegelrother Niederschlag aus, doch ist es wegen seiner Zersetzbarkeit nicht gut krystallisirt zu erhalten.

Das Bleisalz bildet einen orangegelben, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Das Bariumsalz krystallisirt aus einer einigermaßen concentrirten Lösung in hellrothen Krystallschuppen, die sich ebenfalls beim Kochen zersetzen.

Das von Duclos¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kresol dargestellte Nitrokresol scheint mit dem meinigen identisch zu sein und wäre es leicht möglich, dass man dasselbe bei der Destillation mit Wasserdampf im krystallinischen Zustande erhalten könnte.

Da jedoch nähere Eigenschaften nicht angegeben sind und mir dasselbe augenblicklich nicht zur Verfügung stand, so habe ich einen Vergleich zwischen beiden nicht anzustellen vermocht.

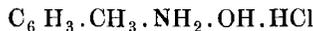
Amidokresol — Oxytoluidin.

Von den beiden bekannten Amidophenolen wurde das eine von Hrn. A. W. Hofmann²⁾ aus Nitrophenol durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung, das andere von Hrn. Fritzsche³⁾ durch Eisen und Essigsäure dargestellt.

Um die entsprechende Kresolverbindung darzustellen, wurde das Mononitrokresol mit Zinn und Salzsäure digerirt, bis die gelbe Farbe verschwunden war, wobei die Operation wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz in einem mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen Kolben vorgenommen wurde.

Aus dem Zinndoppelsalz wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und sodann die salzsaure Base in einem Strome von Schwefelwasserstoff bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft, wobei jedoch eine, wenn auch geringe Zersetzung stattfand.

Am reinsten erhält man das Salz, wenn man es aus einer ätherischen Lösung der unten zu beschreibenden Base durch Zusatz von Salzsäure darstellt. In Berührung mit der Luft zersetzt es sich sehr leicht und ergab in Folge dessen eine Chlorbestimmung nicht ganze genaue Zahlen, welche aber dennoch annähernd der Formel:



entsprachen.

	Theorie.	Versuch.
HCl	22.88	22.18.

¹⁾ Duclos, Jahresber. 12, 471.

²⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CIII, 351.

³⁾ Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. CX, 166.

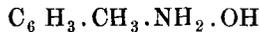
Die Salzsäureverbindung krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich sind.

Ein Platindoppelsalz daraus darzustellen ist mir nicht gelungen, da selbst das trockne salzsaure Amidokresol von Platinchlorid gelöst wurde, welche Lösung sich sodann beim Erhitzen zersetzte.

Um die freie Base abzuschneiden bediente ich mich mit Vortheil des Ammoniaks, durch welches dieselbe aus einer concentrirten wässerigen Lösung im krystallinischen Zustande gefällt wurde.

Nach dem Auswaschen mit kaltem und dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, wurde ein völlig reines Product erhalten.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte folgende der Formel:



entsprechende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C ₇	84	68.29	67.95
H ₉	9	7.32	7.74
N	14	11.38	—
O	16	13.01	—
	123	100.00.	

Die reine Base krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, dagegen von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Eine ätherische Lösung im Vacuum verdampft liefert grosse Krystalle, die eine röthliche Färbung besitzen, was jedenfalls von einer geringen Zersetzung herrührt.

Da sich diese durch Schönheit der Krystallform auszeichneten, so habe ich Hrn. Dr. C. Hintze einige davon übersendet, welcher mir gütigst folgende Mittheilungen über dieselben hat zukommen lassen:

„Krystallsystem: Rhombisch,
 Axenverhältniss: Brachydiagonale,
 zu Makrodiagonale,
 zu Verticale,
 $a : b : c = 0.9536 : 1 : 1.6939.$

Beobachtete Flächen:

$$c = oP = (\infty a : \infty b : c),$$

$$o = P = (a : b : c),$$

mit den Winkeln

$$o : o \text{ makrod. Polkante} = 95^\circ 50',$$

$$o : o \text{ brachyd. Polkante} = 100^\circ 33',$$

$$o : o \text{ Mittelkante} = 135^\circ 40',$$

$$o : c = 112^\circ 10'.$$

Röthlich braune, ziemlich durchsichtige Krystalle, mit glänzenden, aber sehr unebenen Flächen, tafelförmig nach der Basis ausgebildet.

Die optische Axenebene ist das Makropinakoid, die erste Mittellinie die Verticale, der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft für

roth = $44^{\circ} 24'$,

gelb = $44^{\circ} 46'$,

grün = $45^{\circ} 35'$.

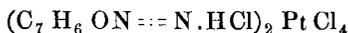
Die Doppelbrechung ist ziemlich stark und positiv“.

Diazokresol.

Salzsaures Amidokresol wurde mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt war, übergossen und darauf die Lösung so lange mit absolutem Aether versetzt, bis eine milchige Trübung eintrat.

Leider zeigte sich jedoch die gebildete Verbindung zu löslich, als dass sie in reinem Zustande und in genügender Menge hätte erhalten werden können. Um aber doch einigermaßen Aufschluss über den Verlauf der Reaction zu erhalten, setzte ich zur Lösung Platinchlorid und erhielt ein dem Platinsalmiak sehr ähnliches Platindoppelsalz, welches in Wasser ziemlich schwer löslich war.

Der Formel



entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{14}	168	24.70	—	24.79
H_{14}	14	2.06	—	2.39
N_4	56	8.23	—	—
O_2	32	4.70	—	—
Cl_6	213	31.30	—	—
Pt	197.4	29.01	29.01	—
	<u>680.4</u>	<u>100.00.</u>		

Wird das Platindoppelsalz der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man ein Chlorkresol, über welches ich jedoch der geringen Ausbeute wegen, bis jetzt noch keine näheren Angaben zu machen im Stande bin.

Nitrokresoläther.

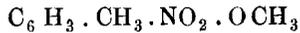
Das trockne Silbersalz des Nitrokresols wurde in Jodmethyl, welches noch zur Abschwächung der Reaction mit Aether verdünnt war, nach und nach eingetragen.

Da bei der analogen Darstellungsweise des Nitrophenolmethyläthers vor der Ausscheidung von metallischem Silber gewarnt wird, so gebrauchte ich jegliche Vorsichtsmassregeln, um dieses zu verhüten.

Nichtsdestoweniger schied sich schon beim geringsten Zusatz von Nitrokresolsilber metallisches Silber, dem nur wenig Jodsilber beigemischt war, aus. Dennoch setzte ich den Versuch fort, um zu erfahren, ob sich vielleicht ein anderes Product bilde und erhielt, nachdem die Reaction zu Ende geführt und der Aether und das Jodmethyl nach dem Filtriren der Flüssigkeit abdestillirt waren, ein gelbes Oel, welches in einem Strome Wasserdampf überdestillirt wurde.

Beim Trocknen im Vacuum wurde das Oel allmählich leichtflüssiger und nahm eine hellgelbe Farbe an.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte der Formel:



entsprechende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C ₈	96	57.48	57.26
H ₉	9	5.39	5.41
N	17	8.39	—
O ₃	48	28.74	—
	167	100.00.	

Der Nitrokresoläther siedet bei 274^o, doch erleidet er bei dieser Temperatur eine theilweise Zersetzung.

Er ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich, dagegen wird er von Aether leicht aufgenommen. Mit alkoholischem Ammoniak bei 160 — 180^o digerirt lieferte er das bei 168^o schmelzende Nitrotoluidin, welches mir zur Darstellung des Nitrokresols gedient hatte.

367. F. v. Dechend: Vorläufige Mittheilung über Selenbenzamid.

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

Nach Cahours¹⁾ bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol das geschwefelte Benzamid, C₇ H₇ NS, welches sich in Gestalt schwefelgelber Krystalle aus der tief rothgefärbten Lösung abscheidet. Stellt man den Versuch statt mit Schwefelwasserstoff mit Selenwasserstoff an, so addirt sich unter ähnlichen Bedingungen auch letzterer dem Benzonitril hinzu. Auch hier tritt nach kurzem Einleiten eine blutrothe Färbung der ursprünglich farblosen Flüssigkeit ein und nach dem Verdunsten des Alkohols unter der Luftpumpe und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether scheiden sich lange, glänzend-goldgelbe Nadeln aus, deren Analyse die Annahme, dass sich eine entsprechende Selenverbindung gebildet habe, rechtfertigte. Die Formel

¹⁾ Cahours, Compt. rend. XXVII, 239.