

ordentlich schwach, dass hieraus kein ernstlicher Einwurf abgeleitet werden kann.

Die nächste Frage war nach der Natur des Fluorids, aus welchem das freie Fluor stammte. Da die dunkle Flussspathvarietät von strahlig-krystallinischer Beschaffenheit, wie sie bei Wölsendorf vorkommt, Cer enthält, so dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das Cerfluorid die gesuchte Substanz ist. In Verbindung mit Fluorcalcium mag es bei niederer Temperatur abgeschieden worden sein und später mit der allmählichen Erhöhung der Temperatur der Umgebung eine Dissociation in Fluorür und Fluor erfahren haben, ähnlich wie das Mangantetrachlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur dissociirt.

München, den 4. Mai 1881.

---

**212. P. Jannasch und C. Stünkel: Mittheilung über das Zusammenkrystallisiren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitroparaxylo.**

(Eingegangen am 7. Mai; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei einer Reihe von Krystallisationsversuchen mit einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitroparaxylo in verschiedenen Lösungsmitteln, die den Zweck hatten, zu einer rasch zum Ziele führenden Trennungsmethode der bei der Behandlung von Paraxylo mit kalter rauchender Salpetersäure entstehenden zwei Isomeren zu gelangen, machten wir die auffallende Beobachtung, dass die Mutterlaugen von Eisessiglösungen neben grossen monoklinen Tafeln der bei 93 C. schmelzenden Verbindung prachtvolle, völlig klare, lebhaft glänzende und eigenartig dachförmig zugespitzte Prismen von bernsteingelber Farbe absetzten; dieselben konnten bequem durch mechanisches Auslesen von den Tafelkrystallen getrennt werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 98° bis 99° C. und stieg nach einmaliger Umkrystallisation aus Eisessig auf 99° bis 99.5° C.; letzteren Schmelzpunkt behielt die Substanz selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren, und bei derselben Temperatur schmolzen die sämtlichen aus den Mutterlaugen gewonnenen, gleich gut ausgebildeten Krystalle.

Da also durch die Operation des Umkrystallisirens die vorliegende Verbindung weder in ihren physikalischen Eigenschaften, noch in ihrem chemischen Verhalten irgendwelche Veränderungen erlitt, waren wir vollkommen zu dem Schluss berechtigt, hier ein neues Nitroderivat des Paraxylo, entweder die dritte noch fehlende Dinitroverbindung, oder in letzter Möglichkeit ein trinitrirtes Produkt unter Händen zu haben. Die von den Krystallen ausgeführte Analyse, eine volumetrische

Stickstoffbestimmung und eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, bestärkte uns hinreichend sicher in der ersteren Ansicht, wie folgende Zahlen beweisen:

0.2346 g Substanz gaben = 0.4229 g CO<sub>2</sub> = 0.11533636 g C und  
 0.0922 g H<sub>2</sub>O = 0.0102444 g H, entsprechend 49.16 pCt. und  
 4.37 pCt. H; berechnet auf C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>[NO<sub>2</sub>]<sub>2</sub> = 48.98 pCt. C u. 4.08 pCt. H;  
 ferner gaben 0.2618 Substanz bei einer Barometerhöhe von 737 mm  
 und einer Temperatur von 16° C = 33.5 ccm Stickstoff, entsprechend  
 0.0378550 g N = 14.45 pCt.; berechnet auf Dinitroparaxylol  
 = 14.28 pCt.;

und hätte uns nicht das Verlangen zu sehen, in welcher Form das vermeintliche dritte Isomere aus alkoholischer Lösung krystallisire, veranlasst, unsere schönen Prismen aus letzterem Lösungsmittel umzukrystallisiren, so würde uns höchst wahrscheinlich die wahre Natur unserer Verbindung noch längere Zeit verborgen geblieben sein. So aber geschah dieser Versuch im Interesse des Herrn Prof. Klein, in dessen mineralogischem Institut die Krystalle von einem seiner Schüler, Herrn Barner, optisch und krystallographisch bestimmt wurden<sup>1)</sup>.

Zu unserer nicht geringen Verwunderung krystallisirten nun auf einmal aus der alkoholischen Lösung lange, dünne, bei 123.5° C schmelzende Nadeln heraus; diesen folgte nach weiterer Concentration der Flüssigkeit eine unregelmässig schmelzende, unansehnlichere Krystallisation, während endlich die letzten Mutterlaugen im Wesentlichen die charakteristischen, dem monoklinen System angehörigen Tafeln<sup>2)</sup> des isomeren, bei 93° C. schmelzenden Dinitro-*p*-xylols lieferten. Dieser Versuch bewies also endgültig und zweifellos, dass die vorliegende Verbindung, welche in jeder Hinsicht mit dem vollkommensten Charakter eines homogenen, einheitlichen Individuums begabt erschien, aus einer wirklichen Vereinigung zweier Isomeren hervorgegangen war.

Um auch annähernd die Gewichtsverhältnisse zu erfahren, in denen die beiden Dinitro-*p*-xylole miteinander zusammentraten, lösten wir 0.2 g bei 99.5° C schmelzender Krystalle, welche von bereits ganz reinem, aber versuchsweise noch viermal umkrystallisirten Ausgangs-

<sup>1)</sup> Anmerkung. Wir haben hier nur der Vollständigkeit wegen anzugeben, dass nach den ausgeführten Messungen die Krystalle rhombisch sind und sphenoidische Hemiedrie aufweisen (Prismen mit einem Sphenoid). Die ausführlicheren Angaben über die krystallographischen Messungen und optischen Untersuchungen werden demnächst von Hrn. Barner in einer besonderen Abhandlung zur Veröffentlichung gelangen.

<sup>2)</sup> Von Des Cloizeaux gemessen: Jahresbericht d. Chem. 1870, 585.

material herstammten, in Alkohol und wogen die sich zuerst ausscheidenden, langen, bei  $124^{\circ}$  C. schmelzenden Nadeln; die Menge derselben belief sich auf 0.08 g; eine darauf folgende, aus kürzeren Nadeln bestehende Krystallisation von unregelmässigem Schmelzpunkt ( $90^{\circ}$  bis  $105^{\circ}$  C.), die demnach als ein Gemisch beider Isomeren zu betrachten ist, betrug eine Kleinigkeit unter 0.05 g; aus der letzten eingetrockneten Mutterlauge resultirten schliesslich 0.03 g gut ausgebildeter, monokliner Tafeln, welche genau bei  $94^{\circ}$  C. schmelzen. — Wenn diese Zahlen auch nicht genügen, die Mengenverhältnisse der Isomeren in der fraglichen Verbindung quantitativ genau festzustellen, so beweisen sie doch immerhin klar genug, dass es nicht blos Spuren, resp. sehr geringe Mengen von Beimischungen isomerer Körper sind, welche die beschriebenen, sehr merkwürdigen und beachtenswerthen Erscheinungen hervorrufen. Die specielle Frage dagegen, ob der Entstehung solcher losen Doppelverbindungen überhaupt ein festes oder einige feste Verhältnisse zu Grunde liegen, was doch zu vermuthen ist, oder ob die Vereinigung nach einer Seite hin stetig wachsender Mengen von Isomeren, was minder annehmbar erscheint, das Auftreten bestimmter Krystallindividuen unter geeigneten Umständen bedingt, diese Frage wird erst nach Durchführung besonderer und zahlreicher Versuchsreihen zu entscheiden sein.

Vorläufig lag es nur in unserm Interesse, das Verhalten äquivalenter Mengen der isomeren Dinitro-*p*-xylol in Eisessiglösung zu einander kennen zu lernen. Zu diesem Zweck überliessen wir gleiche, genau abgewogene Mengen der beiden Isomeren (von jeder 0.5 g) der Krystallisation in Eisessiglösung. Aus dieser zunächst verhältnissmässig sehr verdünnt gewonnenen Lösung schieden sich einige wenige, aus langen Prismen bestehende, bei  $123^{\circ}$  schmelzende Aggregate ab, die sorgsam gesammelt und gewogen wurden; ihre Menge betrug nicht ganz 0.2 g, von da ab lieferte die Lösung nach einer geringen Concentration, oder nach längerem Stehen in der Kälte, nur prachtvolle Krystallisationen unserer gewünschten sphenoidischen Prismen, ausnahmslos bestehend in isolirten, klaren, und in krystallographischer Beziehung meist vollendet ausgebildeten Exemplaren. Wir haben so hintereinander vier Krystallisationen gesammelt, deren Schmelzpunkt constant bei  $99.5^{\circ}$  C. lag. Die allerletzten Mutterlaugen liessen wir unter einer Glocke über festem Aetznatron sich vollständig verflüchtigen, und war es sehr charakteristisch zu sehen, wie den trocknen, krystallkrustenfreien Boden<sup>1)</sup> des Gefässes nur vereinzelte, immer noch verhältnissmässig sehr gut ausgebildete, dachförmig zugespitzte

<sup>1)</sup> Auch die Wandungen des Becherglases zeigten nur Spuren anhaftender Krystallhäutchen.

und bei 98° bis 99° C. schmelzende Krystalle bedeckten, mit alleiniger Ausnahme eines isolirten tafelförmigen Krystalles, der bei 93° schmolz. Von den grossen monoklinen Tafelkrystallen der in Eisessig leichter löslichen, bei 93° C. schmelzenden Isomeren war sonst keine Spur mehr vorhanden und aufzufinden, und die letztere Beobachtung berechtigt uns besonders, die erhaltene Verbindung thatsächlich aus äquivalenten Mengen der Isomeren constituirt zu betrachten. Obige durch einfache Mischung dargestellten Krystalle hat Herr Barner ebenfalls gemessen; sie zeigten von den früheren insofern eine kleine Verschiedenheit, als das gleiche Prisma ein vorwaltendes Sphenoid aufwies; das andre Sphenoid hingegen war zwar vollständig vorhanden, aber in kleinerer Ausbildung. Ausserdem wurde bei diesen Krystallen ein zugehöriges Brachydoma beobachtet. Beim wiederholten Umkrystallisiren dieser Krystalle traten mitunter neben der charakteristischen Hauptkrystallisation vereinzelte längere, an den Endflächen rechtwinklig abgestumpfte, prismatische Formen auf, deren Schmelzpunkt bei 123° C. lag; ihre Menge fiel aber gegenüber der Gesamtkrystallisation kaum ins Gewicht, die Mutterlaugen lieferten stets nur die zwischen 99° und 100° C. schmelzenden Individuen und zwar in Folge der Leichtlöslichkeit der Verbindung in Eisessig durchschnittlich auch die Hauptmenge. Bei den Umkrystallisationsversuchen mit den auf dem zuerst beschriebenen Wege gewonnenen Krystallen haben wir die Ausscheidung bei 124° C. schmelzender Verbindung niemals beobachtet, nur ein allmählig häufiger werdendes Auftreten längerer und weniger spitz, sondern mehr rechtwinklig begrenzter, indessen stets bei 99° bis 100° C. schmelzender Prismenformen machte sich bemerkbar. Charakteristisch bei der Umkrystallisation dieses ursprünglichen Materials erwies sich ausserdem noch die bleibende schöne bernsteingelbe Farbe der Krystalle, welche aber nur einem zufälligen, hartnäckigen Anhaften von Farbstoffspuren zuzuschreiben ist; die aus farblosem Ausgangsprodukt durch künstliche Mischung dargestellte Verbindung zeigte die Gelbfärbung nicht.

Merkwürdigerweise ist es uns noch nicht gelungen, das reine bei 123.5° C. schmelzende Dinitro-*p*-xylol aus Eisessig in für die krystallographischen Messungen brauchbaren Formen zu erhalten. Aus concentrirteren Lösungen scheidet es sich in breiten, sich aneinander schiebenden, langen Nadeln aus; sehr verdünnte Lösungen lieferten allerdings nach tagelangem Stehen compactere, rechtwinklig abgegrenzte Prismen, dieselben sind aber leider rissig und nicht scharfkantig genug ausgebildet, um sich zu genauen Messungen zu eignen. Wir hoffen indessen, dass uns die Auffindung der erforderlichen Bedingungen, unter welchen messbare Krystalle des  $\beta$ -Dinitro-*p*-xylols gezogen werden können, noch gelingt, da es ohne Zweifel von

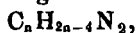
krystallographischem Interesse ist, auch das Krystal!system dieses zweiten Bestandtheiles der rhombischen, sphenoidisch-hemiedrischen Prismen kennen zu lernen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, im Mai 1881.

### 213. Victor Meyer und F. P. Treadwell: Ueber eine neue Reihe flüchtiger organischer Basen.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Durch Reduction der von dem Einen von uns und Jul. Züblin erhaltenen Nitrosoketone mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure erhält man eine Reihe wohl charakterisirter sauerstofffreier Basen von der Zusammensetzung:



welche ohne Zersetzung destilliren und deren erste Glieder durch die Eigenschaft charakterisirt sind, sich mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, ähnlich wie das Chloral, zu schön krystallisirten Verbindungen zu vereinigen. Wir wollen diese Basen, gemäss ihrer Entstehung aus den Nitrosoderivaten der Ketone, als „Ketine“ bezeichnen, und werden über dieselben in einem der nächsten Hefte dieser Berichte eingehendere Mittheilung machen.

Ein Glied der Reihe, das Dimethylketin, ist bereits im Jahre 1879<sup>1)</sup> von H. Gutknecht im hiesigen Laboratorium in Form des Platinsalzes rein erhalten worden.

### 214. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide.

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In nachfolgenden Zeilen theile ich die Resultate meiner Habilitationsschrift mit, welche demnächst in den „landwirthschaftlichen Versuchstationen“ von Nobbe der Oeffentlichkeit übergeben werden wird. Bezüglich der Untersuchungsmethoden, der analytischen Belege und zahlreichen Details auf die Originalabhandlungen verweisend, bemerke ich hier nur, das ich das stattliche Material an Lupinenalkaloiden der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Dr. Julius Kühn hierselbst verdanke, in dessen Laboratorium Hr. Dr. G. Liebscher einige Centner Samen von *Lupinus luteus* auf Alkaloide verarbeitete, um deren Beziehungen zur Lupinose, jener verheerenden Massenerkrankung der Schaaf, aufzuklären.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2292.