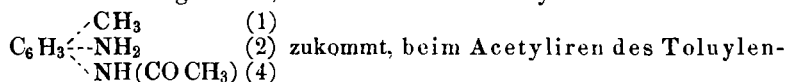


annehmen, welche es als Derivat des Orthokresols kennzeichnet¹⁾.

Daraus folgt weiter, dass dem Monoacetoluylendiamin die Formel

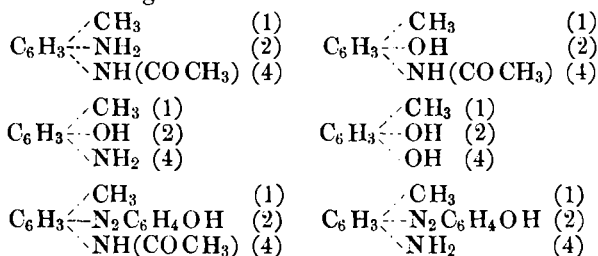


Ich habe nun schliesslich in dem bei 159 — 161° schmelzenden Amidokresol die Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt. Die Reaktion (durch Diazotirung u. s. w. in bekannter Weise vollzogen) verläuft ungewöhnlich.

Das entstandene γ -Orcin, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 & (1) \\ \text{OH} & (2) \\ \text{OH} & (4) \end{cases}$, war in Wasser sehr

löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Benzol. Das sublimirte Produkt schmolz bei 103°, das aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirte bei 104 — 105°. Es gab die Fluorescinreaktion sehr deutlich und ist also — wie ja nicht anders zu erwarten war — in Nichts verschieden von dem »Cresorcin« Knecht's.

Die Reihe der vom Acetoluylendiamin von mir abgeleiteten Derivate ist demnach folgende:



518. Eug. Lellmann: Ueber einen Fall von physikalischer Isomerie.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 27. November; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, welches aus dem von Fittig²⁾ dargestellten Diamidodibromdiphenyl durch Benzoylirung entsteht, zeigt in Bezug auf seinen Schmelzpunkt so eigenthümliche Erscheinungen,

¹⁾ Von den freien Amidokresolen, welche Hofmann und Miller neuerdings (diese Berichte XIV, 570) aus Orthokresol darstellten, sind Eigenschaften und Schmelzpunkte leider noch nicht angegeben worden.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 207.

dass ich dadurch veranlasst werde, darüber in einer besonderen Notiz kurz zu berichten.

Der oben erwähnte Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen farblosen Nadeln; dieselben schmelzen im Capillarröhrchen bei 195° . Nimmt man, nachdem die Masse flüssig geworden ist, das Röhrchen plötzlich aus dem Bade heraus, so dass eine schnelle Abkühlung eintreten muss, so erstarrt der Röhreninhalt zu einer durchsichtigen glasigen Masse, welche, von Neuem in ein kaltes Bad getaucht, bei allmählich zunehmender Temperatur schon bei 99° schmilzt. Fährt man nun mit dem Erhitzen fort, so hat man Gelegenheit zu beobachten, dass die Flüssigkeit zwischen 125 und 130° zu einer undurchsichtigen krystallinischen Masse erstarrt, welche wiederum bei 195° schmilzt. Besser kann man den ganzen Vorgang verfolgen, wenn man die aus Alkohol krystallisirte Substanz auf einem Uhrglase über der Flamme schmilzt, die glasig erstarrte Masse fein verreibt und in ein Capillarröhrchen bringt; man hat unter diesen Umständen ein undurchsichtiges Pulver im Röhrchen, kann also leicht das Schmelzen bei 99° beobachten, während bei einem durchsichtig erstarrten Inhalte die genaue Angabe des Schmelzpunktes mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Beim Forschen nach den Umständen, durch welche der Uebergang vom hoch- zum niedrig schmelzenden Zustande bedingt wird, stellte es sich heraus, dass die plötzliche Abkühlung von 195° auf die gewöhnliche Temperatur den Uebergang in einen anderen physikalischen Zustand hervorruft; lässt man nämlich die bei $+195^{\circ}$ im Röhrchen geschmolzene Substanz langsam im Bade erkalten, so erstarrt sie undurchsichtig krystallinisch und schmilzt nicht bei 99° , sondern erst bei 195° . Hieraus ergibt sich, dass nur die plötzliche Abkühlung des bei 195° geschmolzenen Körpers den Uebergang in die niedrig schmelzende Modification hervorruft; diese kann wiederum durch Erhitzung auf 130° in die hoch schmelzende übergeführt werden. Taucht man ein Röhrchen, welches die niedrig schmelzende Modification enthält, in ein auf 130° erwärmtes Bad, so kann man den Process des Schmelzens und des darauf folgenden Erstarrens innerhalb weniger Sekunden beobachten. Das Ueberführen von einer Modification in die andere und wieder zurück scheint sich beliebig oft wiederholen zu lassen. Die niedrig schmelzende Modification verliert ihre Eigenschaften auch nach wochenlanger Aufbewahrung nicht; löst man sie in Alkohol, so krystallisirt die hoch schmelzende Modification aus. Die beiden Zustände unterscheiden sich ausserdem dadurch, dass die hoch schmelzende Modification krystallinisch und die niedrig schmelzende glasig erstarrt. O. Lehmann¹⁾ hat eine Zusammenstellung ähnlicher Fälle von physikalischer Isomerie gegeben; in keinem derselben ist

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie I, [2], 1, 2, 4.

jedoch der Unterschied zwischen den Schmelzpunkten auch nur annähernd ein so grosser wie beim Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, und ferner ist ein zweimaliges Schmelzen in demselben Capillarröhrchen meines Wissens bis jetzt noch nicht beobachtet. Ueber das chemische Verhalten des Dibenzoyldiamidodibromdiphenyls werde ich in der nachstehenden Abhandlung berichten.

519. Eug. Lellmann: Ueber einige Derivate des Diphenyls.

[Mittheilung aus dem chem. Hauptlaborat. der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das von Fittig¹⁾ beschriebene Dibromdiphenyl (Schmelzp. 164°) giebt je nach der Stärke der angewandten Salpetersäure drei Nitroprodukte, von denen die Dinitroverbindung von Fittig selbst dargestellt wurde.

Mononitrodibromdiphenyl, $C_6H_4Br \cdot C_6H_3BrNO_2$.

Es ist mit Schwierigkeiten verknüpft, in das Dibromdiphenyl eine Nitrogruppe einzuführen. Trägt man diese Substanz in Salpetersäure von wechselnden Concentrationsgraden ein, so wird man stets entweder ein nicht nitrirtes Produkt oder das Dinitrodibromdiphenyl erhalten; es liegt das wahrscheinlich daran, dass das Dibromdiphenyl aus zwei ganz gleichen Gruppen zusammengesetzt ist, und wenn die Säure so concentrirt ist, dass sie eine Gruppe anzugreifen vermag, so wirkt sie auch zugleich auf die andere ein. Um zu einem Mononitroprodukt zu gelangen, empfiehlt sich folgende Vorschrift: man löst Dibromdiphenyl in heissem Eisessig, filtrirt nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle ab und versetzt die Lösung mit einem gleichen Volumen einer Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.52; die hierbei auftretende Erwärmung scheint günstig zu wirken. Man fällt sodann mit Wasser und zieht das erhaltene Nitroprodukt mit Alkohol von 40 bis 50° Wärme aus; hierbei geht das Mononitrodibromdiphenyl in Lösung, während etwas nicht angegriffenes Dibromdiphenyl zurückbleibt. Die Lösung dampft man zur Krystallisation ein und erhält die gewünschte Verbindung als einen gelblichen Krystallbrei, welcher die ganze Flüssigkeit ausfüllt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 127°; sie löst sich leicht in Alkohol, noch leichter in Benzol und Eisessig. Da das Dibromdiphenyl in Eisessig schwer löslich ist, so ist die Ausbeute an Mononitrodibromdiphenyl eine geringe.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 204.