

1 g Rosanilin mit 5 g Metatoluidin und 0.5 g Benzoësäure erhitzt liefert einen krystallinischen, blauen Farbstoff, der in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Mit Schwefelsäure erhält man Sulfosäuren.

α -Naphthylamin und Rosanilin bilden Violet¹⁾; mit β -Naphthylamin dagegen erhält man unter den gleichen Umständen ein Blau²⁾. Ueberhaupt verhalten sich bei noch manch anderen Reaktionen die beiden Naphthylamine ganz verschieden.

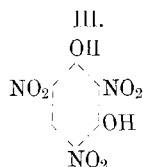
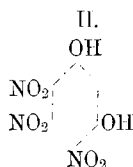
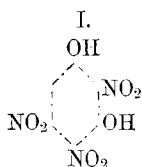
Beim Blauprocess im Grossen wendet man bekanntlich als Lösungsmittel einen bedeutenden Ueberschuss Anilin an, das zum grossen Theil regenerirt wird. Wir haben einige Versuche angestellt, um das Anilin durch ein billigeres Medium zu ersetzen. Phenol gab kein Resultat; ein Molekül Rosanilin mit drei Molekülen Anilin und Benzoësäure, in Phenollösung erhitzt, ergab nur ein Violet; jedoch erhält man leicht ein Blau, wenn man statt des Phenols Naphtalin anwendet. Ist die Reaktion beendet, so giesst man in verdünnte Salzsäure, treibt das Naphtalin mit Wasserdampf ab und erhält einen Rückstand, das noch unreine, salzsaure Triphenylrosanilin. Versuche, die von einem uns bekannten Farbenfabrikanten ausgeführt wurden, ergaben jedoch, dass das Verfahren im Grossen keine Vortheile bietet.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

72. E. Nölting und A. Collin: Ueber die Constitution der Styphninsäure.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die Styphninsäure oder Trinitroresorcin kann nur eine der folgenden Constitutionsformeln haben:



Bantlin³⁾, der sie aus Metanitrophenol durch weiteres Nitriren erhielt, schreibt ihr die Formel I zu. Sowohl in I wie in II sind benachbarte Nitrogruppen; eine derselben müsste also nach der Lauben-

¹⁾ Ballo, diese Berichte III, 289.

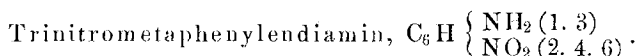
²⁾ Wie wir sehen, hat Meldola kürzlich dieselbe Beobachtung gemacht. (Diese Berichte XVI, 964.) Es gebührt ihm also die Priorität der Veröffentlichung.

³⁾ Bantlin, diese Berichte XI (1878), 2107.

heimer'schen Regel durch Alkalien oder Ammoniak als Nitrit eliminiert werden, während bei Formel III der Styphninsäureäther mit Alkalien Styphninsäure regenerieren, mit Ammoniak in Trinitrophenylendiamin übergehen müsste.

Styphninsäureäthyläther

wurde nach Stenhouse aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt. Da sich bei dieser Reaktion immer etwas Styphninsäure regeneriert, lösten wir das Rohprodukt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls in Aether, schüttelten einige Male mit kalter, sehr verdünnter (etwa $\frac{1}{2}$ procentiger) Sodalösung aus, und destillirten alsdann den Aether ab. Man erhält auf diese Weise den Styphninsäureäthyläther sofort rein. Erwärmt man denselben mit Soda oder Aetznatron, so erhält man styphninsaures Natron. Löst man ihn in absolutem Alkohol und setzt nach dem Erkalten eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst roth¹⁾, wird dann wieder gelb und setzt nach einiger Zeit ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver ab. Nach 2 bis 3 Tagen filtrirt man ab und wäscht den Niederschlag mit heissem, absolutem Alkohol aus. Das so erhaltene Produkt ist nach Analyse und Eigenschaften



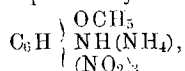
	Berechnet	Gefunden
C	29.63	29.62 pCt.
H	2.05	2.08 »
N	28.80	29.00 »

Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur.

Erwärmt man es einige Minuten mit verdünnter Natronlauge, so bildet sich unter reichlicher Ammoniakentwicklung styphninsaures Natron, aus dem Styphninsäure vom richtigen Schmelzpunkte dargestellt wurde.

In den Mutterlauge des Trinitrophenylendiamins, die nur noch sehr wenig von dieser Substanz enthalten, war mittelst der äusserst empfindlichen Griess'schen Reaktionen keine Spur salpetriger Säure nachzuweisen.

¹⁾ In der rothen Lösung ist wahrscheinlich das Ammoniaksalz des intermediär gebildeten Trinitroamidophenoläthyläthers,



vorhanden.

Erwärmt man freie Styphninsäure mit Anilin, so erhält man das Anilinsalz, aber daneben keine Spur Diazoamidobenzol. Aus Styphninsäureäther und Anilin erhält man einen krystallinischen Körper, wahrscheinlich $C_6H(NO_2)_3[N(C_6H_5)H]_2$, den wir nicht weiter untersucht haben, und kein Diazoamidobenzol.

Nach diesen Versuchen scheint uns Formel III für Styphninsäure als bewiesen.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

73. E. Nölting und A. Collin: Ueber Nitrirung unter verschiedenen Bedingungen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Wenn man Monosubstitutionsprodukte des Benzols nitrirt, in denen die Stelle 1 durch eine basische (NH_2), neutrale (CH_3 , die Halogene) oder schwach saure Gruppe (OH) ersetzt ist, so bilden sich bekanntlich, neben Paraderivaten, Orthoderivate in wechselnden, meistens aber untergeordneten Mengen, während die Bildung von Metaderivaten bis jetzt nur ganz ausnahmsweise beobachtet worden ist. Ist die Gruppe 1 dagegen eine saure (NO_2 , $COOH$, SO_3H , CN , COH u. s. w.) so bilden sich hauptsächlich Metasubstitutionsprodukte. Wenn in der Gruppe NH_2 die basischen Eigenschaften neutralisirt werden, sei es dass man in derselben einen Wasserstoff durch eine saure Gruppe ersetzt, sei es, dass man dieselbe mit einer starken Säure z. B. Schwefelsäure combinirt, so bilden sich nach den Untersuchungen von Hübner und Frerichs¹⁾ und von Mears²⁾ neben den Ortho- und Para- auch Metaderivate. Ueber die relativen Mengen liegen keine Angaben vor.

Wir haben seit einiger Zeit eine Reihe von Thatsachen beobachtet, aus denen hervorgeht, dass man beim Nitriren von Aminen in Gegenwart von viel Schwefelsäure ausschliesslich Metaderivate erhalten kann. Wir haben beiläufig auch einige Darstellungsweisen der Paraderivate, die sehr gute Ausbeuten geben, gefunden, und wollen dieselben ebenfalls in Kürze mittheilen.

I. Anilin.

Nach Hübner und Frerichs bildet sich, wenn man Anilinsulfat in viel Schwefelsäure löst und nachher ein Molekül Salpetersäure in überschüssiger Schwefelsäure gelöst hinzusetzt, ein Gemisch der drei

¹⁾ Hübner und Frerichs, diese Berichte X, 1716.

²⁾ Diese Berichte IX, 744.