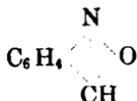


Umwandlung des 4.6-Dimethyl-1-azido-2-benzaldehyds
in Dimethylantranil.

0.4 g Dimethylorthoazidobenzaldehyd¹⁾ wurden mit 2 ccm Wasser eine Stunde auf 110° erhitzt. Die Dampfdestillation ergab, unter Hinterlassung etwas schwarzen Harzes, 0.33 g eines fast farblosen Oeles, aus etwa 30 pCt. Dimethylantranil und 70 pCt. unzersetztem Aldehyd bestehend, wie eine orientirende Stickstoffbestimmung lehrte. Ersteres wurde aus sehr concentrirter alkoholischer Lösung mittels weingeistigen Sublimats als Quecksilbersalz abgetrennt — weisse, verfilzte, seideglänzende Nadeln — und mit Chlorkalium regenerirt. Fast farbloses, sehr leicht mit Dampf flüchtiges Oel, das beim Erwärmen mit Wasser etwas stechend riecht.

Durch längeres oder gesteigertes Erhitzen würde sich die Umsetzung jedenfalls vervollständigen lassen.

Ueber einige Reactionen des Anthranils, welche — wie die im Vorhergehenden mitgetheilte Bildungsweise dieses Körpers — gut mit der Formel



übereinstimmen, hoffen wir bald berichten zu können.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

580. Eug. Bamberger und Ad. Rising: Ueber das
Molekulargewicht der Nitrosoaryle.

(Eingeg. am 4. Nov. 1901; mitgeth. in der Sitzung am 11. November von Hrn. W. Marckwald.)

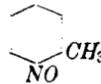
Die im starren Zustande farblosen Nitrosoaryle lösen sich bekanntlich in organischen Solventien mit blaugrüner, oder auch rein grüner, bei den einzelnen Vertretern verschieden nancirter Farbe auf. Die Beobachtung, dass sich die beiden diorthomethylirten Homologen des Nitrosobenzols ($\overset{6}{\text{C}_6\text{H}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \text{NO}$ und $\overset{6}{\text{C}_6\text{H}_2} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \text{NO}$) in der Hitze mit auffallend intensiverer Farbe als in der Kälte lösen, und die Vermuthung, dass zwischen den optischen Eigenschaften der Nitrosoverbindungen und ihrem Molekulargewicht ein ursächlicher Zusammenhang bestehe, hat die in den nachfolgenden Tabellen mitgetheilten, theils kryoskopischen, theils ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen veranlasst.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1317 [1901].

Lösungs- mittel	g	Subst. in g	Subst. in pCt.	δ	Molekulargewicht	
					kryo- skopisch	ebullio- skopisch

Nitrosobenzol. $M = 107$.

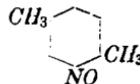
Eisessig ¹⁾	—	0.1315	—	0.222 ⁰	102	—
»	—	0.3813	—	0.586 ⁰	122	—
»	—	0.6145	—	0.903 ⁰	117	—
Benzol	17.66	0.0556	0.315	0.145 ⁰	104.9	—
»	17.66	0.1546	0.875	0.42 ⁰	104.1	—
»	18.19	0.1776	0.976	0.473 ⁰	103.2	—
»	16.03	0.2596	1.62	0.8 ⁰	101.2	—
»	17.66	0.3020	1.71	0.82 ⁰	104.2	—
»	18.19	0.4926	2.7	1.278 ⁰	106	—
Aceton	11.75	0.5762	4.9	0.69 ⁰	—	118

Orthonitrosotoluol. $M = 121$.

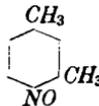
Benzol	11.9	0.1103	0.926	0.391 ⁰	118.5	—
»	11.76	0.1338	1.110	0.491 ⁰	116.0	—
»	12.76	0.2039	1.598	0.618 ⁰	129.3	—
Aceton	11.11	0.2037	1.834	0.250 ⁰	—	122.0
»	9.05	0.2585	2.621	0.375 ⁰	—	116.3
»	10.15	0.2847	2.806	0.415 ⁰	—	113.0

Paranitrosotoluol. $M = 121$.

Benzol	13.67	0.1921	1.405	0.613 ⁰	114.6	—
»	12.02	0.1831	1.523	0.641 ⁰	118.8	—
»	12.02	0.2822	2.347	0.978 ⁰	120.0	—
Aceton	20.02	0.4253	2.103	0.30 ⁰	—	115.6
»	20.12	0.4262	2.12	0.35 ⁰	—	101.0

Nitrosopararylol. $M = 135$.

Benzol	10.72	0.1194	1.105	0.43 ⁰	129.5	—
»	15.55	0.2672	1.71	0.661 ⁰	129.7	—
»	15.55	0.3855	2.50	0.929 ⁰	133.3	—

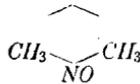
1-Nitroso-2,4-xytol. $M = 135$.

Benzol	19.49	0.1629	0.834	0.336 ⁰	124.4	—
»	19.49	0.3107	1.594	0.646 ⁰	123.0	—

¹⁾ Bei den ersten drei, in Eisessig ausgeführten Bestimmungen ist seiner Zeit (1894) leider versäumt worden, die Menge des Lösungsmittels zu notiren.

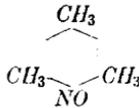
Lösungs- mittel	g	Subst. in g	Subst. in pCt.	Molekulargewicht		
				kryo- skopisch	ebullio- skopisch	

1-Nitroso-2,6-Xylol. $M = 135$.



Benzol	12.00	0.1477	1.23	0.265 ⁰	232.2	—
»	13.97	0.1852	1.325	0.283 ⁰	234.9	—
»	11.52	0.1900	1.649	0.319 ⁰	236.3	—
»	12.00	0.3075	2.56	0.520 ⁰	246.0	—
Aceton	13.41	0.2332	1.74	0.155 ⁰	—	187.0
»	12.19	0.3757	3.10	0.275 ⁰	—	187.2
»	11.45	0.3978	3.47	0.315 ⁰	—	184.0
»	10.27	0.4835	4.70	0.405 ⁰	—	194.1

Nitrosomesitylen. $M = 149$ ¹⁾.



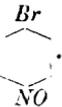
Benzol	10.04	0.1633	1.62	0.350 ⁰	232.0	—
»	10.04	0.2112	2.10	0.460 ⁰	228.0	—
»	10.04	0.3187	3.17	0.660 ⁰	240.4	—
Aceton	17.49	1.0756	6.15	0.910 ⁰	—	180.4

Orthobromnitrosobenzol. $M = 186$.



Benzol	13.25	0.1028	0.77	0.22 ⁰	176.0	—
»	13.25	0.1937	1.46	0.41 ⁰	178.0	—
Aceton	8.11	0.1881	2.33	0.22 ⁰	—	175.0
»	8.61	0.1896	2.20	0.19 ⁰	—	193.0

Parabromnitrosobenzol. $M = 186$.



Benzol	13.05	0.1124	0.86	0.231 ⁰	186.0	—
»	13.05	0.2402	1.84	0.487 ⁰	189.0	—
»	13.05	0.3704	2.84	0.743 ⁰	190.0	—
Aceton	11.92	0.2305	1.93	0.16 ⁰	—	202.0

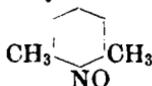
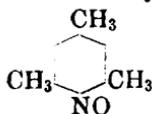
Aus diesen Tabellen ergibt sich Folgendes:

Die überwiegende Mehrzahl der in Benzollösung befindlichen Nitrosoaryle besitzt auch bei niederer Temperatur das der einfachen Formel $\text{Ar} \cdot \text{NO}$ entsprechende Molekulargewicht und dementsprechend

¹⁾ Andere Molekulargewichtsbestimmungen dieses Körpers s. diese Berichte 33, 3634 [1900].

eine blaugrüne oder grüne Farbe. Abweichend von allen übrigen verhalten sich nur

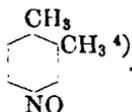
Nitrosomesitylen und 2.6-Dimethylnitrosobenzol.



Beide lösen sich in der Kälte mit äusserst schwacher, matt blaugrüner Farbe; erst beim Erhitzen vertieft sich dieselbe, um beim Abkühlen *allmählich* wieder bis fast zur Farblosigkeit zu verblassen. Nach Ausweis obiger Zahlen beruht die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Temperatur zweifelsohne auf der Fähigkeit der genannten Nitrosokörper, in verschiedenen Molekularzuständen aufzutreten: die kalten Lösungen enthalten zu mehr als 50 pCt. ungefärbte Doppelmolekeln, die heissen Lösungen dagegen überwiegend blaugrüne Einzelmolekeln. Dieser Befund ist analog dem von Piloty¹⁾ bei aliphatischen Nitrosoverbindungen gemachten. Die Abhängigkeit der Farbe des Nitrosobenzols von seinem Molekularzustand hat Brühl schon vor drei Jahren (Zeitschr. phys. Chem. 26, 50) gelegentlich einer refractometrischen Untersuchung vermuthungsweise ausgesprochen.

Bemerkenswerth ist, dass die Associationsfähigkeit der Nitrosoaryle durch die Orthoständigkeit zweier Methylgruppen begünstigt wird²⁾. Bekanntlich nehmen die diorthomethylirten Vertreter auch in anderer Beziehung³⁾ eine Sonderstellung ein.

Der einzige, auch in starrem Zustand (hell blaugrün) gefärbte und daher auch in dieser Aggregatform vermuthlich monomolekulare Nitrosokohlenwasserstoff ist das 3.4-Dimethylnitrosobenzol,



Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 31, 456 [1898].

²⁾ Das gilt für die Benzollösung. In Eisessiglösung zeigen auch andere Nitrosoaryle ($C_6H_3.CH_3.CH_3.NO$ und $C_6H_3.CH_3.CH_3.NO$) beim Erwärmen eine Vertiefung der Farbe.

³⁾ Diese Berichte 33, 3633 u. 3635 [1900]; Ann. d. Chem. 316, 257 [1901].

⁴⁾ Bamberger u. Rising, Ann. d. Chem. 316, 285 [1901].