

Oxychlorid, InOCl , als weisses, schwer lösliches Pulver; Monobromid, InBr , und Dibromid, InBr_2 , ganz analog den Chloriden; ein gelegentlich beobachteter schwarzer Körper, der vermuthlich ein höheres Bromid darstellt, sowie eine aus geschmolzenem Trijodid bei geeigneter Behandlung darstellbare, sehr unbeständige, dunkelrothe Jodverbindung konnten noch nicht in einer für die Analyse ausreichenden Menge gewonnen werden.

Elektrolytisch als blanker Ueberzug abgeschiedenes Indium steht in der Farbe zwischen Silber und Platin; Platinkathoden werden dadurch in ähnlicher Weise in Folge der Bildung einer Legirung angegriffen wie durch Zink.

Reines Indium ist äusserst weich und lässt sich z. B. bequem mittels der Natriumpresse zu meterlangen Drähten formen.

Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie.

27. C. Loring Jackson und Latham Clarke: Ueber Additionsproducte mit Dimethylanilin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

Additionsproducte, welche Dimethylanilin enthalten, wurden von Hepp¹⁾ entdeckt, der Derivate von 1.3.5-Trinitrobenzol, Pikramid und α -Trinitrotoluol darstellte. So viel wir jedoch finden können, ist über dieses Thema seit jener Zeit nicht mehr gearbeitet worden.

Unsere Aufmerksamkeit wurde durch einige Versuche über Additionsproducte des substituirten Orthochinons auf diesen Gegenstand gelenkt: Bei der Einwirkung von mit Alkohol verdünntem Dimethylanilin auf Tetrabromorthochinon erhielten wir einen sehr unbeständigen, violettrothen Körper. Derselbe krystallisirte schön, zersetzte sich aber von selbst im Laufe von drei Minuten bei gewöhnlicher Temperatur, während er unter Eiskühlung etwas länger unzersetzt gehalten werden konnte.

In der Hoffnung, beständigere Körper dieser Klasse zu erhalten und vielleicht durch das Studium ihrer Bildungsweise etwas mehr Licht auf ihre Constitution werfen zu können, haben wir Versuche mit über fünfzig verschiedenen Substanzen angestellt. Wir beschreiben in dieser Veröffentlichung einige der am besten charakterisirten Verbindungen, die wir bis jetzt erhalten haben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 213, 358, 359, 365.

Alle diese Körper, wie auch diejenigen Hepp's, enthalten ein Molekül Dimethylanilin, verbunden mit einem Molekül der anderen Substanz. Ob auch Addition in anderem Verhältnisse vorkommt, kann erst durch weitere Experimente festgestellt werden.

Unsere interessanteste Entdeckung ist, dass substituirte Chinone mit Dimethylanilin ähnliche Additionsproducte wie mit Trinitrobenzol geben. Die Derivate mit Chloranil und Trichlorchinon wurden untersucht und durch ihre intensive blaue Farbe charakterisirt gefunden. Sie ähneln den Additionsproducten mit substituirten Nitrobenzolen darin, dass sie in Prismen krystallisiren und recht unbeständig sind, da sie schon bei minutenlangem Stehen an der Luft Dimethylanilin verlieren, obgleich diese Zersetzung erst nach Stunden oder Tagen eine vollständige ist. Der Rückstand ist in jedem Falle das völlig unveränderte zweite Additionsproduct. Ausgesprochene Farbe ist gleichfalls charakteristisch für die Additionsproducte, welche Nitrogruppen enthalten. Die Nuance ist hier jedoch roth, braun oder gelb; in keinem Falle konnten wir einen blauen Körper erhalten.

Der einzige allgemeine Schluss, der bisher aus unseren Untersuchungen gezogen werden kann, ist, dass der Ersatz aller Wasserstoffatome im symmetrischen Trinitrobenzol durch Halogen die Bildung der Additionsproducte nicht hindert. Unsere Beobachtungen deuten noch auf andere Verallgemeinerungen hin, die aber durch eine viel grössere Anzahl von Thatsachen gestützt sein müssen, ehe sie als sicher hingestellt werden können. Wir wollen diese Untersuchungen in den verschiedensten Richtungen fortsetzen und veröffentlichen diese Notiz in der Hoffnung, dass uns die Herren Fachgenossen für dieselben einige Zeit lassen werden. Wir haben das Studium auch anderer Stickstoffverbindungen bereits begonnen und beispielsweise gefunden, dass auch Pyridine sich wie Dimethylanilin verhalten, indem sie Additionsproducte bilden. Wir wollen unsere Untersuchungen auch auf Kohlenwasserstoffe ausdehnen¹⁾.

Zu Schmelzpunktbestimmungen müssen diese Körper frisch bereitet werden und noch feucht vom Dimethylanilin sein. Sie wurden durch schnelles Abdrücken mit Filtrirpapier getrocknet, worauf sie sofort in die Schmelzpunktsröhre gebracht wurden. Unter diesen Umständen wurden constante Resultate erhalten, nicht jedoch, wenn die trockne Substanz selbst nur für kurze Zeit im verkorkten Rohr stehen gelassen wurde, da dann schon Zersetzung eintrat und sich zu hohe Resultate ergaben.

¹⁾ Hepp, Ann. d. Chem. 215, 375.

*Additionsproducte substituierter Nitrobenzole.*1.3.5-Trichlortrinitrobenzol und Dimethylanilin,
 $C_6Cl_3(NO_2)_3, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Das substituirte Benzol wurde in Dimethylanilin gelöst, bis die Lösung nahezu gesättigt war; dann wurde nach wenigen Minuten die dreifache Menge Alkohol zugegeben und der rothe Niederschlag zur Analyse durch Abpressen mit Filtrirpapier getrocknet. In Anbetracht der geringen Beständigkeit dieser Körper konnten sie nur so für die Analyse getrocknet werden.

0.2140 g Sbst. verloren 0.1530 g.

$C_{11}H_{11}Cl_3N_4O_6$. Ber. $C_6H_5.N(CH_3)_2$ 27.66.
Gef. » 28.50.

Die Substanz krystallisirt in braunrothen Prismen, die bei 78° schmelzen und aus kaltem Alkohol umkrystallisirt werden können. Sie verlieren Dimethylanilin, sobald sie der Luft ausgesetzt werden, und diese Dimethylanilinverflüchtigung ist nach vier Tagen eine vollständige.

1.3.5-Tribromtrinitrobenzol und Dimethylanilin,
 $C_6Br_3(NO_2)_3, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Dieser Körper wurde wie die Chlorverbindung hergestellt.

0.2941 g Sbst.: 0.2907 g AgBr.

$C_{14}H_{11}Br_3N_4O_6$. Ber. Br 42.03. Gef. Br 42.07.

Er krystallisirt in dunkelbraunen Prismen, die sich bei 50° unter Dimethylanilinabgabe zersetzen, jedoch erst bei viel höherer Temperatur schmelzen. Die der Luft ausgesetzten Krystalle färben sich in weniger als einer halben Stunde weiss.

3-Brom-2.4.6-trinitrotoluol und Dimethylanilin,
 $CH_3.C_6HBr(NO_2)_3, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Eine stark gesättigte Lösung des substituirten Toluols in Dimethylanilin wurde mehrere Stunden stehen gelassen und dann mit dem zweifachen Volumen Alkohol versetzt, der ein rothes Oel niederschlug, das beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte.

0.1902 g Sbst.: 0.0831 g AgBr.

$C_{15}H_{15}BrN_4O_6$. Ber. Br 18.73. Gef. Br 18.59.

Der Körper bildet dunkelrothe Prismen, die bei 120° schmelzen.

1.3.4.5-Tetrachlor-dinitrobenzol und Dimethylanilin,
 $C_6Cl_4(NO_2)_2, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Das in Dimethylanilin aufgelöste Benzolsubstitutionsproduct wurde nach wenigen Minuten mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt.

0.3188 g Sbst.: 0.4256 g AgCl.

$C_{14}H_{11}Cl_4N_2O_4$. Ber. Cl 33.26. Gef. Cl 33.00.

Orangegelbe Prismen, die bei 113° schmelzen und beständig genug sind, um aus Aceton umkrystallisirt zu werden.

4-Brom-3.5-dinitrobenzoesäureäthylester und Dimethylanilin, $C_6H_2Br(NO_2)_2.COO C_2H_5$, $C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Der Körper wurde aus einer stark concentrirten Lösung in Dimethylanilin mit sehr wenig Alkohol ausgefällt.

0.1355 g Sbst.: 0.0563 g Ag Br.

$C_{17}H_{18}BrN_3O_6$. Ber. Br 18.18. Gef. Br 17.61.

Er bildet breite orangerothe Prismen, die bei 56° schmelzen.

1.3.5-Trijod-dinitrobenzol und Dimethylanilin,
 $C_6HJ_3(NO_2)_2$, $C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Diese Substanz wurde aus ihrer Lösung in Dimethylanilin durch das doppelte Volumen Alkohol gefällt.

0.1240 g Sbst.: 0.1318 g AgJ.

$C_{11}H_{12}J_3N_3O_4$. Ber. J 57.12. Gef. J 57.70.

Blassgelbe Prismen, die bei ungefähr 160° schmelzen.

1.3.5-Trianilino-dinitrobenzol und Dimethylanilin,
 $(C_6H_5.NH)_3C_6H(NO_2)_2$, $C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Eine concentrirte Lösung des Trianilinokörpers in Dimethylanilin wurde mehrere Stunden stehen gelassen, bis das Additionsproduct auskrystallisirte.

0.2027 g Sbst.: 26.2 ccm N (23° , 756 mm).

$C_{32}H_{30}N_6O_4$. Ber. N 14.95. Gef. N 14.49.

Gut ausgebildete, dunkelbraunrothe Prismen, die bei 120° schmelzen.

Substituirte Chinone und Dimethylanilin.

Chloranil und Dimethylanilin, $C_6Cl_4O_2$, $C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Eine starke Lösung von Chloranil in Dimethylanilin wurde nach wenigen Minuten mit dem fünffachen Volumen Alkohol behandelt.

0.1290 g Sbst.: 0.2018 g AgCl.

$C_{14}H_{11}Cl_4NO_2$. Ber. Cl 38.64. Gef. Cl 38.68.

Abgestumpfte schmale Prismen, dunkelblau mit Bronceglanz. Die Farbe der Lösung ist intensiv blau, geht aber bald durch Zersetzung des Additionskörpers in grün über. Diese Substanz, die bei 105° schmilzt, ist verschieden von dem violettblauen Farbstoff, den Greiff¹⁾ beschrieben, Meister, Lucius und Brüning²⁾ patentirt und Wichelhaus³⁾ untersucht hat. Ihre Bildung geht dem des Farbstoffs voraus. Wir wollen diesen Farbstoff weiter untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1610 [1879]. ²⁾ Ibid. 13, 212, 2100 [1880].

³⁾ Ibid. 14, 1952 [1881].

Trichlorchinon und Dimethylanilin, $C_7HCl_3O_2, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Dieser Körper wurde wie der mit Chloranil dargestellt.

0.2037 g Subst.: 0.2535 g AgCl.

$C_{14}H_{12}Cl_3NO_2$. Ber. Cl 32.03. Gef. Cl 30.76.

Schmale abgestumpfte Prismen von dunkelblauer Farbe mit Bronceglanz, die bei 65° schmelzen. Beständiger gegen Lösungsmittel als der Chloranilkörper, da ohne wahrnehmbare Zersetzung in Aceton, Aether oder Benzol löslich, jedoch wie der Chloranilkörper zersetzlich beim Stehenlassen an der Luft.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard-University, den 16. December 1903.

28. Heinrich Goldschmidt:

Ueber die isomeren *m*-Nitrobenzaldoxime.

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

In dem eben erschienenen Heft der Berichte¹⁾ las ich zu meinem nicht geringen Erstaunen die Mittheilung der HHrn. Ciamician und Silber, dass das von mir (und Ernst²⁾) beschriebene *m*-Nitrobenzsynaldoxim, für welches wir damals den Schmp. $116-118^\circ$ angaben, ein Gemenge von Antialdoxim mit verhältnissmässig wenig Synaldoxim sein solle. Sie fügen hinzu, dass sie nach Beckmann's Methode aus dem Antialdoxim einen bei $95-100^\circ$ schmelzenden Körper erhalten haben, der nach ihrer Meinung mehr von dem Synoxim enthalten soll, als das von uns beschriebene Präparat.

Diese Behauptung hatte nicht grosse Wahrscheinlichkeit für sich. Ich habe später mit meinen Schülern so oft mit den Nitrobenzaldoximen gearbeitet³⁾, dass ein solcher Irrthum uns kaum hätte entgehen können. Trotzdem habe ich mich veranlasst gesehen, die Sache noch einmal zu untersuchen. Ich stellte mir also nach bekannter Methode aus *m*-Nitrobenzaldehyd (von Kahlbaum bezogen) und Hydroxylamin das *m*-Nitrobenzantialdoxim dar. Die Beobachtung der HHrn. Ciamician und Silber, dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung etwas höher liegt, als der Entdecker derselben, Gabriel⁴⁾, angiebt, kann ich bestätigen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol konnte ich ein bei $121-122^\circ$

¹⁾ Diese Berichte 36, 4270 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 23, 2170 [1890].

³⁾ Diese Berichte 24, 2808 [1891]; 26, 2099 [1893]; 28, 2019 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte 15, 3060 [1882].