

Es ist in Wasser schwerer löslich als das Phenolderivat. In Alkohol und Aether sind beide leicht löslich. Keine der beiden Verbindungen zeigt einen bestimmten Schmelzpunkt.

Mülhausen i/E. Chemieschule.

13. E. Noelting und E. O. Sommerhoff:

Ueber Molekularverbindungen von Nitrokörpern mit Aminen.

(Eingegangen am 22. December 1905.)

Symmetrisches Trinitro-Benzol und -Toluol besitzen, wie Paul Hepp¹⁾ zuerst gezeigt hat, die interessante Eigenschaft, mit aromatischen Aminen gefärbte Doppelverbindungen zu liefern, wenn das Gemisch der beiden Componenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird.

Hepp analysirte die mit Anilin und Dimethylanilin erhaltenen Verbindungen, die je ein Molekül der beiden Substanzen erhalten, und wies qualitativ nach, dass auch *o*- und *p*-Toluidin sowie *m*-Phenylendiamin mit Trinitrobenzol in Reaction treten.

Van Romburgh²⁾ erhielt Verbindungen in den gleichen Verhältnissen mit Nitro-dimethyl-*m*-phenylendiamin, Indol, Skatol, Pyrrol, Brucin und Tetramethyldiamidobenzophenon — mit Letzterem auch eine Verbindung, die 2 Moleküle Trinitrokörper enthielt —, während Pyridin, Morphin, Chinin und Strychnin keine Additionsproducte gaben und mit Piperidin kein analysenreiner Körper isolirt werden konnte.

Sudborough³⁾ vereinigte, im Verhältniss 1:1, Trinitrobenzol mit α - und β -Naphthylamin, deren Monoäthyl- und Diäthyl-Derivaten, mit Dimethyl- α -naphthylamin und Acet- α -naphthalid.

Trinitrotoluol verbindet sich, 1:1, mit Anilin und Dimethylanilin (Hepp), mit α - und β -Naphthylamin und Aethyl- α -naphthylamin, dagegen nicht mit Acet- α -naphthalid. (Sudborough.)

Endlich haben Franz Sachs und Paul Steinert (diese Berichte 37, 1745 [1904]) eine rothe Doppelverbindung von Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit Trinitrotoluol erhalten.

Um zu sehen, wie weit diese Reaction sich verallgemeinern lässt, haben wir eine Reihe von Homologen und Substitutionsproducten des Anilins, sowie auch Diamine, Diphenylamine und Chinolinbasen auf

¹⁾ Hepp, Ann. d. Chem. 215, 367.

²⁾ Van Romburgh, Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 67.

³⁾ Sudborough, Chem. Soc. London 1901, 522. Report British Association 1902, 581.

Dinitro-Benzol und-Toluol — und auch, aber ohne Erfolg, auf Trinitro-*m*-xylyl, Trinitromesitylen und Trinitrobutylxylyl — einwirken lassen.

Die Vereinigung findet meist im Verhältniss 1 : 1, bei den Diphenylaminen und Chinolinen aber im Verhältniss von 2 Mol. Trinitrobenzol zu 1 Mol. Base statt.

Sehr bemerkenswerth ist, dass die Verbindungen mit den Chinolinen farblos, wie mit Kohlenwasserstoffen, dagegen diejenigen mit Tetrahydrochinolin und Amidotolucinolin wiederum intensiv gefärbt sind. Die Darstellung wurde ausgeführt entweder in alkoholischer Lösung, wie bei Hepp, oder durch Mischen einer Lösung des Trinitrokörpers in Aceton, in welchem er sich viel leichter löst als in Alkohol, mit der alkoholischen Lösung des Amins, oder unter Umständen auch ohne Lösungsmittel.

Die Analysen wurden vielfach durch Zersetzen der Verbindungen mit Salzsäure und Titiren des Amins mit $\frac{1}{10}$ -*n*. Nitrit bewerkstelligt, unter Umständen wurde auch der regenerirte Nitrokörper gewogen. Wo diese Verfahren nicht zugänglich waren, wurde in gewöhnlicher Weise verbrannt.

Verbindungen, welche auf 1 Mol. Trinitrobenzol 1 Mol. Amin enthalten.

<i>o</i> -Toluidin	hellrothe Nadeln	Schmp. 125—127°
<i>m</i> -Toluidin	» »	» 93°
<i>p</i> -Toluidin	dunkelrothe »	leicht zersetzlich
1.2.3- <i>o</i> -Xylidin	schön rothe »	Schmp. 125—128°
1.3.4- <i>m</i> -Xylidin	bräunlich-rothe »	» 96—98°
1.3.2- <i>m</i> -Xylidin	hellrothe »	» 118—120°
1.4.2- <i>p</i> -Xylidin	rothe »	» 100—101°
Mesidin	braunrothe »	» 120—122°
Pseudomesidin	» »	dunkler als die Mesidinverb. » 108—110°
Tert. Butylxylylidin, (CH ₃) ₃ C(C ₆ H ₄) ₂ (NH ₂) ²	braune »	» 120—122°
Benzidin	schwarze »	» —
Tolidin	» »	» 178°
Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	» »	» 124°
<i>o</i> -Phenylendiamin	braune »	» 175°
<i>m</i> -Phenylendiamin	» »	» —
<i>p</i> -Phenylendiamin	schwarzbraune »	» —
<i>m</i> -Tolylendiamin	braune »	» —
1.3.4.6-Xyllylendiamin	schwarzbraune »	» —

Es gelang nicht, mit den Diaminen 2 Mol. Trinitrobenzol zu verbinden.

4-Amino-1-toluchinolin	schwarze Nadeln
Tetrahydrochinolin	dunkelrothe »

Mit *p*-Bromanilin, Brom-*m*-xylidin, den vier Nitro-*o*-toluidinen und Azobenzol konnten in alkoholischer Lösung keine Verbindungen erhalten werden.

Verbindungen, welche auf 2 Mol. Trinitrobenzol 1 Mol. Amin enthalten.

Diphenylamin	prachtvoll schwarzglänzende Krystallplatten	Schmp. 109—110°
<i>p</i> -Ditolylamin	prachtvoll schwarzglänzende Krystallplatten	» —
Chinolin	weisse Nadeln	sehr zersetzlich
1.2-Xylochinolin	lange, weisse Nadeln	Schmp. 113°

Verbindungen von Trinitrotoluol mit Aminen.

Die Vereinigung geht schwieriger vor sich als beim Trinitrobenzol, und die Verbindungen sind leichter zersetzlich; sie enthielten das Amin im Verhältniss 1:1.

<i>o</i> -Toluidin	hellrothe Nadeln	Schmp. 53—55°
<i>m</i> -Toluidin	» »	» 62—63°
<i>p</i> -Toluidin	wurde nicht analysenrein erhalten	» —
1.3.4- <i>m</i> -Xylidin	rothe Nadeln	» 43—45°
Pseudocumidin	braune, beständigere Nadeln	» —
Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	blauschwarze Nadeln	• —

Trinitrobenzoësäure und Pseudocumidin.

Vermischt man die Substanzen 1:1 in kalter, alkoholischer Lösung, so bildet sich das farblose Salz; erwärmt man, so wird unter Kohlensäure-Abspaltung die oben beschriebene rothe Doppelverbindung von Trinitrobenzol mit Cumidin gebildet. Ein Aehnliches hat Sudborough beim α -Naphtylamin beobachtet.

Erwärmt man dagegen die Componenten in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so erhält man eine braun gefärbte, bei 140—143° schmelzende Molekularverbindung. Dieselbe wird von verdünnter Salzsäure, selbst in der Wärme nicht zersetzt, sondern mit rother Farbe gelöst. Die Base lässt sich aber in dieser Lösung mit Nitrit titiren.

Andere Nitroverbindungen und Anilin.

Im Anschluss an obige Versuche haben wir auch noch die Einwirkung von Anilin auf einige andere Nitroderivate untersucht.

Nitrobenzol, *p*-Nitrotoluol, *m*-Dinitrobenzol geben mit Anilin in alkoholischer Lösung keine Färbung; löst man jedoch diese weissen Körper in frisch destillirtem, farblosem Anilin, so tritt intensive Roth-

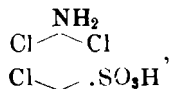
färbung ein, welche durch Zusatz von Alkohol wieder verschwindet. Es scheinen also sehr labile Verbindungen zu entstehen, und wahrscheinlich ist auch die Vereinigung der Componenten nur eine sehr unvollständige.

Mülhausen i. E. Chemieschule.

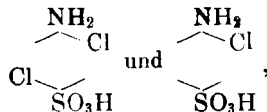
14. E. Noelting und M. Bategay: Ueber den Ersatz von negativen Gruppen durch Hydroxylgruppen in orthosubstituirten Diazoniumsalzen.

(Eingegangen am 22. December 1905.)

In gewissen Diazoniumverbindungen kann unter Umständen, unter dem Einfluss der Diazogruppe (nicht aber unter dem der Isodiazobezw. Nitrosamin-Gruppe) die Bindung von Halogen, Nitro- und Sulfo-Gruppen an den Benzolkern derartig gelockert werden, dass dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Hydroxyl ersetzt werden unter Bildung von Diazophenolen. Bedingung dieser Ersatzfähigkeit ist die Gegenwart weiterer elektronegativer Atome oder Atomgruppen im Molekül, wie aus den Arbeiten von Silberstein, Freyss, Meldola (in Gemeinschaft mit Wechsler und Eyre), Orton, Bamberger und Kraus, Hantzsch und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik hervorgeht. Der Ersatz findet meist unter dem Einfluss von Natriumbicarbonat oder Acetat, manchmal aber auch in saurer Lösung statt. Die Badische Anilinfabrik ist dieser Reaction näher getreten, weil bekanntlich die Farbstoffe aus Diazophenolen chromirbar sind und aus diesem Grunde technisches Interesse besitzen. Im Einverständnis mit besagter Firma, welche auch die Liebenswürdigkeit hatte, uns Ausgangsmaterialien zur Verfügung zu stellen, haben wir diese Reaction bei der 2.5.6-Trichlor-anilin-3-sulfosäure,



und der *o*-Nitro-anilin-*p*-sulfosäure näher untersucht. Wir haben dann weiter auch die 2.5-Dichlor- und 2-Chlor-Anilin-4-sulfosäuren:



in den Bereich unserer Arbeit gezogen, um zu sehen, ob bei Gegenwart von weniger Halogengruppen der Austausch auch ein vollständiger