

Aehnliche Versuche in der Reihe der äthylirten und benzylirten Thionine sind in diesem Laboratorium in Angriff genommen; über deren Resultate wird seiner Zeit an anderer Stelle Bericht erstattet werden.

Zürich, 3. März 1906. Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnicums.

149. R. Kremann: Ueber Molekularverbindungen von Nitrokörpern mit Aminen.

[Bemerkung zur Arbeit der Hrn. Noelting und Sommerhoff.]

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Vor kurzem haben die HHrn. Noelting und Sommerhoff untersucht¹⁾, ob die von Hepp zuerst beobachtete Eigenschaft des symmetrischen Trinitrotoluols und Trinitrobenzols, mit aromatischen Aminen gefärbte Doppelverbindungen zu geben, wenn das Gemisch der beiden Componenten in alkoholischer Lösung am Wasserbade erwärmt wird, einer Verallgemeinerung fähig wäre. Zu diesem Zwecke liessen die genannten Autoren eine Reihe von Homologen und Substitutionsproducten des Anilins, sowie auch Diamin-, Diphenylamin- und Chinolin-Basen, auf Trinitrobenzol und Toluol, in Lösungen von Alkohol oder Aceton, sowie auch in einigen Fällen ohne Einwirkung eines Lösungsmittels auf einander einwirken und erhielten auf diesem Wege eine Reihe wohldefinirter Molekularverbindungen. Anologe Versuche mit Trinitro-m-xylol, Trinitromesitylen und Trinitrobutylxylol blieben nach genannten Autoren erfolglos.

Auch gelang es den Verfassern nicht, mit Anilin und Nitrobenzol, *p*-Nitrotoluol und *m*-Dinitrobenzol feste Doppelverbindungen zu isoliren. Sie schlossen jedoch aus dem Umstande, dass diese genannten Nitrokörper, mit frisch destillirtem, farblosen Anilin zusammengebracht, intensive Rothfärbung gaben, auf die Möglichkeit von Verbindungen zwischen genannten Körpern; diese müsten jedoch sehr labil sein, da die durch Bildung einer Verbindung hervorgerufene Rothfärbung auf Zusatz von Alkohol verschwindet.

Ich habe seit einiger Zeit unter anderem das Studium der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Aminen und Polynitroderivaten zum Gegenstand meiner Arbeiten gemacht, was die HHrn. Noelting und Sommerhoff bei ihren sonst ausführlichen Literaturangaben wahrscheinlich

¹⁾ Diese Berichte **39**, 76 [1906].

infolge des allgemein gehaltenen Titels übersehen zu haben scheinen¹⁾. Deshalb sei es mir gestattet, kurz auf meine Untersuchungen an dieser Stelle zurückzukommen und zur erwähnten Frage das Wort zu ergreifen.

Die Methode der Darstellung von Molekularverbindungen, wie sie von genannten Verfassern angewendet wurde, giebt natürlich Aufschluss über die positive Existenz derartiger Verbindungen. Ueber die wirkliche Nichtexistenz solcher Verbindungen zwischen zwei Componenten kann der Umstand, dass auf obigem Wege keine Verbindung isoliert wurde, aber nicht einwandfrei entscheiden. Denn die Bildungs-, bezw. Existenz-Verhältnisse derartiger Verbindungen im festen Zustande hängen in ausserordentlichem Maasse ab von den äusseren Bedingungen, wie Concentration und Temperatur. Die einzige und einwandfreie Methode, über die Existenz von Verbindungen zwischen zwei Stoffen zu entscheiden, ist die Aufnahme eines vollständigen Schmelzdiagrammes wechselnder Gemenge der beiden Stoffe. Nicht nur diese Frage, sondern auch die nach der Zahl und Zusammensetzung eventuell existirender Verbindungen beantwortet des Schmelzdiagramm. Die Existenz von Verbindungen deuten Maxima des Schmelzdiagrammes an; deren Zusammensetzung ergiebt die Zusammensetzung der Mischung der Componenten, bei der das Maximum des Schmelzpunkts auftritt, und so wird jede »Analyse« der Verbindung überflüssig. Natürlich kann auf diesem Wege nur die Existenz fester Verbindungen einwandfrei entschieden werden, denn in der Lösung können Verbindungen bestehen, ohne dass es zur Ausscheidung einer festen Verbindung kommt. So habe ich gleichfalls die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Anilin und Nitrobenzol-, sowie *p*-Nitrotoluol und *m*-Dinitrobenzol untersucht; hierbei stellte sich aus dem Verlaufe des Schmelzdiagrammes heraus, dass Anilin und *m*-Dinitrobenzol eine Verbindung im äquimolaren Verhältniss liefern.

So wird auch erst die Aufnahme des Schmelzdiagramms definitiv entscheiden können, ob wirklich Anilin mit Trinitro-*m*-xylo, Trinitromesitylen und Trinitrobutylxylo — was mir allerdings unwahrscheinlich scheint — keine Verbindungen liefert.

Zum Schluss sei nur kurz auf die von mir und Rodinis²⁾ beobachtete interessante Eigentümlichkeit der Benzoldisubstitutionsproducte hingewiesen, dass von diesen die *m*- und *p*-Verbindung eine bedeutend grössere Neigung zur Bildung von additionellen Ver-

¹⁾ Ueber den Einfluss von Substitution in den Componenten binärer Lösungsgleichgewichte. I. Mitth. Monatsb. für Chem. 25, 1271 [1904].

²⁾ Vortrag auf der vorjährigen Naturforscherversammlung in Meran und Sitz-Ber. der Wiener Akad., Sitzung vom 21. December 1905.

bindungen zeigen als die *o*-Verbindung, was wir durch sterische Valenzbehinderungen in diesem letzten Falle zu erklären versuchten.

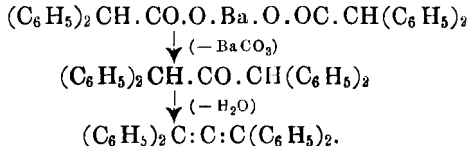
Ob und welche Verbindungen in Lösung existiren, ohne dass es zur Bildung fester Verbindungen kommt, darüber werden andere Methoden der Gleichgewichtsbestimmung — unter denen unter anderen die calorimetrische Methode, wie sie von den genannten Verfassern zu qualitativen Schlüssen verwendet wurde, verwendbar sein dürfte — zu entscheiden haben. Versuche in dieser Richtung sind im Gange, und ich hoffe, in einiger Zeit über deren Ergebnisse berichten zu können.

Graz, im März 1906.

150. D. Vorländer und C. Siebert: Neue aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 1. März 1906.)

Wir haben versucht, durch Destillation von diphenylessigsäurem und β, β -diphenylpropionsäurem Baryum zu neuen Ketonen, *symm.* Tetraphenylaceton und Tetraphenyldiäthylketon, zu gelangen. Aus β, β -Diphenylpropionsäure entstand jedoch ein Gemisch von öligen Zersetzungsproducten und Stilben. Aus diphenylessigsäurem Baryum erhielten wir Diphenylmethan und neben anderen Kohlenwasserstoffen einen neuen, prachtvoll krystallisirenden, farblosen Kohlenwasserstoff. Der Letztere ist so leicht und in solchen Mengen aus den Destillationsproducten abzusecheiden, dass wir ihn eingehender untersuchen konnten. Wir halten ihn für das bisher unbekannte *symm.* Tetraphenylallen. Die Zersetzung des diphenylessigsäuren Baryums im Vacuum scheint so vor sich zu gehen, dass aus einem Theil des Salzes in normaler Weise Tetraphenylaceton gebildet wird, dieses aber bei der Destillation in Tetraphenylallen und Wasser zerfällt:



Das Wasser verwandelt einen anderen Theil des diphenylessigsäuren Baryums in Diphenylmethan.

Tetraphenylaceton haben wir bis jetzt nicht isolirt, auch liess sich Tetraphenylallen durch Wasseraufnahme nicht in das Keton überführen. Gleichwohl ist die Auffassung des neuen Kohlenwasserstoffs als Tetraphenylallen aus folgenden Gründen zutreffend: