

317. Fritz Ullmann und Géza Nádai: Über die Herstellung von *o*-nitrierten Aminen aus den entsprechenden Phenolderivaten.

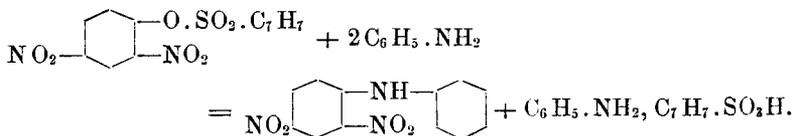
(I. Mitteilung.)

[Mitteilung aus d. Techn.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 21. Mai 1908.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß Arylsulfosäureester des *o*-Nitrophenols und seiner Derivate durch Behandeln mit Aminen in die entsprechenden *o*-nitrierten Amine übergeführt werden können.

Während die Einwirkung von Anilin auf den Ester des *o*-Nitrophenols nur sehr langsam vor sich geht, verläuft die Umsetzung mit dem Ester des 2,4-Dinitrophenols außerordentlich rasch:



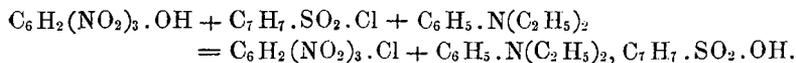
Die beiden Verbindungen stehen also in ihrer Reaktionsfähigkeit im gleichen Verhältnis wie das *o*-Nitrochlorbenzol zu dem 2,4-Dinitrochlorbenzol.

Während obige Reaktion für die Herstellung von 2-Nitro-, sowie von 2,4-Dinitroderivaten wenig Interesse hat, weil die analog reagierenden Chlorderivate leichter als die entsprechenden Phenole zugänglich sind, gewinnt die Reaktion an Bedeutung in all den Fällen, wo die Chlornitroverbindungen nicht oder schwierig herzustellen sind; wie z. B. bei einer großen Zahl von Toluol- und Naphthalinderivaten.

Als wir ferner diese Reaktion auch auf Trinitroderivate, speziell auf Pikrinsäure anwenden wollten, gelang es uns nicht, die Pikrinsäure mit dem Arylsulfochlorid und Alkali zu dem entsprechenden Ester zu kondensieren. Wir prüften daher im Laufe unserer zahlreichen Versuche auch die schöne, von Einhorn¹⁾ für Acylierungen ausgearbeitete Pyridinmethode auf ihre Brauchbarkeit im vorliegenden Fall. Die Versuche zeigten, daß Toluolsulfochlorid mit Pikrinsäure in Reaktion tritt, und daß ferner an Stelle von Pyridin oder Chinolin vorteilhaft Diäthylanilin benutzt werden kann. In allen drei Fällen entstand die gleiche Substanz. Diese war aber nicht der erwartete Ester, sondern sie erwies sich als völlig frei von Schwefel, aber dagegen stark chlorhaltig und entpuppte sich schließlich als

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 95 [1898].

Pikrylchlorid. Die Umsetzung ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



Als Nebenprodukt ist toluolsulfonsaures Diäthylanilin entstanden.

Diese unerwarteten Resultate veranlaßten uns, auch das 2.4-Dinitro-phenol auf sein Verhalten gegen Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin zu prüfen. Hierbei zeigte sich, daß auch das Dinitrophenol teilweise im Sinne obiger Gleichung reagiert, indem ein Gemisch von Chlor-dinitro-benzol und Dinitro-phenol-toluolsulfoester sich bildet. *o*- und *p*-Nitrophenol liefern bei der gleichen Behandlung nur Ester, und es findet kein Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor statt.

Wohl aber gelingt dies sehr leicht bei den Säuren. Sowohl die Benzoesäure, als auch die Zimtsäure konnten mittels Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin oder Pyridin in die entsprechenden Säurechloride übergeführt werden, deren Gegenwart durch Umwandlung in die Anilide nachgewiesen wurde.

1. Äquimolekulare Mengen Toluolsulfochlorid (5.7 g) + Benzoesäure (3.66 g) wurden in Pyridin (2.4 g) gelöst und während vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurden zu der stark nach Benzoylchlorid riechenden Schmelze 2.8 g Anilin und 2.4 g Pyridin hinzugefügt und noch einige Zeit erhitzt. Das nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Rohprodukt wurde zur Entfernung geringer Mengen von Toluolsulfanilid und unverbrauchter Säure mit verdünnter Natronlauge verrieben. Es blieben 3.9 g (66%) reines, bei 168° schmelzendes Benzanilid zurück.

0.1398 g Subst.: 8.7 ccm N (17°, 752 m).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. N 7.12. Gef. N 7.24.

Experimenteller Teil.

Zu unseren Versuchen diente technisches *p*-Toluolsulfosäurechlorid, das zweckmäßig wie folgt gereinigt wurde.

300 g Säurechlorid werden in 300 ccm Benzol gelöst, das zurückbleibende Wasser abgetrennt und aus der filtrierten klaren Lösung 150–200 ccm Benzol abdestilliert. Auf Zusatz von Ligroin scheidet sich das Chlorid als weißes Krystallmehl (200–250 g) aus, das an der Luft getrocknet wird.

Für die Herstellung des Toluolsulfosäure-*o*-nitrophenylesters dürfte sich die von F. Ullmann und Loewenthal¹⁾ angegebene Vorschrift unter Verwendung von Soda am besten eignen.

¹⁾ Ann. d. Chem. **332**, 63 [1904].

Aber auch die Kondensation unter Zusatz von Diäthylanilin liefert 95 % der theoretischen Ausbeute.

7 g *o*-Nitrophenol, 10 g Toluolsulfochlorid und 15 g Diäthylanilin werden vier Stunden auf 80° erwärmt. Die Masse wird hierbei dickflüssig und färbt sich etwas dunkel. Man versetzt sie mit Salzsäure und treibt Wasserdampf hindurch. Hierbei gingen geringe Mengen einer Substanz über, die sich fast völlig in Natronlauge löste (Nitrophenol). Chlornitrobenzol ist also nicht oder nur in Spuren entstanden. Der nichtflüchtige Rückstand erstarrte krystallinisch. Er wog 13.9 g, schmolz bei 73° und besaß nach dem Umlösen aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 81°.

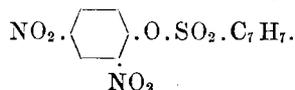
Die Umsetzung dieses Esters mit Anilin geht durch langes Erhitzen der beiden Komponenten vor sich. Die Ausbeute an *o*-Nitrodiphenylamin beträgt ungefähr 56 % der Theorie.

11.7 g Toluolsulfonsäure-*o*-nitrophenylester werden mit 40 g frisch destilliertem Anilin und 5 g wasserfreiem Natriumacetat während 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei unter Dunkelfärbung Kondensation eintritt. Nach dem Abtreiben des Anilins mit Dampf erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer dunklen, krystallinischen Masse, die in Alkohol gelöst wird. Aus der Lösung schied sich 4.8 g schwach grünlich gefärbtes Nitrodiphenylamin (Schmp. 75°) ab, das nach dem Umlösen aus Alkohol schöne, orangerote, bei 75.5° schmelzende Blättchen bildet, die sich als völlig identisch erwiesen, mit der von Schöpf¹⁾ dargestellten Substanz.

0,1468 g Sbst.: 16.7 ccm N (22°, 745 mm).

C₁₂H₁₀O₂N₂. Ber. N 13.12. Gef. N 12.91.

p-Toluolsulfosäure-2.4-dinitrophenylester,



Georgesco²⁾ gibt an, daß Phenylsulfochlorid mit Dinitrophenol sehr schwierig reagiert. Eine Ausbeute von 96 % der theoretisch möglichen erhält man unter Benutzung der folgenden Vorschrift.

46 g 2.4-Dinitrophenol, 50 g Toluolsulfochlorid und 100 ccm Wasser werden in einem weithalsigen Rundkolben im Wasserbade unter intensivem Rühren erhitzt. In die geschmolzene Masse wird innerhalb einer Stunde 30 g calcinierte Soda in kleinen Anteilen eingetragen, wobei das Dinitrophenol nach und nach in Lösung geht und dann mit dem Chlorid in Reaktion tritt. Nach Ablauf einer weiteren Stunde ist der Geruch des Säurechlorids in der Regel verschwunden, und die Masse reagiert noch schwach alkalisch. Der krystallinisch abgeschiedene Ester wird filtriert, im Mörser fein zerrieben und mit Wasser unter Zusatz von etwas Sodalösung ausgekocht. Der so ge-

¹⁾ Diese Berichte **23**, 1840 [1980].

²⁾ Chem. Zentralbl. **1900**, I, 543.

wonnene Ester wiegt 63 g, während aus den vereinigten alkalischen Auszügen 9.9 g Dinitrophenol zurückgewonnen wurden.

Der Ester ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich in Benzol und Aceton. Alkohol und Eisessig nehmen ihn gut in der Siedehitze auf, beim Erkalten scheidet er sich daraus in farblosen Prismen aus, die bei 121° schmelzen. Durch zweistündiges Kochen mit 10-prozentiger Sodalösung wird er zu 85 % verseift.

0.1545 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{13}H_{10}O_7N_2S$. Ber. N 8.30. Gef. N 8.42.

Bewirkt man aber die Kondensation von Dinitrophenol mit Toluolsulfochlorid durch Diäthylanilin, so entsteht ein Gemenge 2.4-Dinitro-chlorbenzol und Dinitrophenyltoluolsulfosäureester.

9.2 g Dinitrophenol, 9.5 g Toluolsulfochlorid und 15 g Diäthylanilin werden durch vierstündiges Erwärmen auf 80° in Reaktion gebracht und die dunkel gefärbte Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt. Äther entzieht dem Rückstand das gebildete Dinitrochlorbenzol, während der entstandene Ester (2.6 g) zum größten Teil ungelöst bleibt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Produkt wird mit konzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, um geringe Mengen vorhandenen Esters zu verseifen, mit Wasser verdünnt und dem ausgeschiedenen Dinitrochlorbenzol geringe Mengen von Dinitrophenol mittels Ammoniak entzogen. Das Chlordinitrobenzol (4.1 g) schmolz bei 51° und erwies sich völlig identisch mit dem von Jungfleisch¹⁾ dargestellten Produkt.

Wäßriges oder alkoholisches Ammoniak wirkt auf den Dinitrophenyltoluolsulfosäureester verseifend ein, unter Bildung des Ammoniumsalzes des Dinitrophenols.

Beim Einleiten von Ammoniak in die siedende Lösung von 5 g Ester in 30 ccm Nitrobenzol schied sich dagegen toluolsulfonsaures Ammonium (1.9 g) aus, und aus der Lösung konnten 1.5 g (56 %) reines, bei 178° schmelzendes 2.4-Dinitro-anilin isoliert werden. Daneben hatten sich noch 0.1 g *p*-Toluolsulfamid, sowie 0.4 g Dinitrophenol gebildet.

0.1031 g Sbst.: 20.7 ccm N (21°, 752 mm).

$C_6H_5O_4N_3$. Ber. N 23.02. Gef. N 23.09.

Bedeutend besser verläuft die Umsetzung mit Anilin.

8.5 g Ester werden mit 6 g Anilin übergossen und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Die Lösung färbt sich alsbald rot, wird dickflüssig und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem roten Krystallbrei. Nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure hinterbleiben 5.8 g 2.4-Dinitro-diphenylamin²⁾

¹⁾ Jahresber. 1868, 345.

²⁾ Diese Berichte 3, 128 [1870].

(89 %), das bei 153° schmilzt und dessen Schmelzpunkt durch Umlösen aus Eisessig auf 159° steigt.

Man kann aber auch direkt vom Dinitrophenol (4.6 g) ausgehen, dieses mit 4.8 g Toluolsulfochlorid und 7 g Diäthylanilin, durch 4—5-stündiges Erhitzen auf 80° kondensieren und in die Schmelze 5 g Anilin einrühren. Nach 1-stündigem Erwärmen wird die rote Masse zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol ausgezogen, wobei 4.3 g reines 2.4-Dinitro-diphenylamin zurückbleiben.

0.1487 g Sbst.: 20.9 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{12}H_9O_4N_3$. Ber. N 16.20. Gef. N 15.98.

Der 2.4-Diaminophenyl-*p*-toluolsulfonsäureester entsteht leicht aus dem Nitroderivat durch Reduktion mit Stannochlorid. Die Base läßt sich in normaler Weise mit Phenyldiazoniumchlorid zu einem Farbstoff der Chrysoidinreihe kondensieren.

40 g Stannochlorid werden in 20 ccm Alkohol gelöst, 8.5 g Ester und 40 ccm Salzsäure (1.19) in kleinen Anteilen hinzugefügt. Aus der klaren Lösung scheidet sich auf Zusatz von mehr Salzsäure das Chlorhydrat ab, das filtriert, in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Lauge versetzt wird.

Die Base (6.9 g = 93 % der Theorie) schmilzt bei 123° und nach dem Umlösen aus Benzol bei 125°. Sie krystallisiert in weißen Blättchen, die von Aceton, Alkohol und Benzol in der Wärme gut, schwer von Äther und Ligroin aufgenommen werden.

0.1212 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2S$. Ber. N 10.08. Gef. N 9.85.

Das Diacetylderivat schmilzt bei 167°. Es krystallisiert aus Toluol in weißen Nadeln, die in Alkohol und Eisessig gut, schwer in Benzol löslich sind.

0.1269 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{17}H_{16}O_5N_2S$. Ber. N 7.75. Gef. N 7.52.

Auch mit Pyridin reagiert der Dinitrophenyl-toluolsulfonsäureester genau wie Dinitrochlorbenzol. Es bildet sich das toluolsulfonsaure Dinitrophenylpyridinium, das die gleichen Eigenschaften zeigt, wie das Dinitrophenylpyridiniumchlorid, das von Gerichten¹⁾, Spiegel²⁾, Reitzenstein³⁾ sowie Th. Zincke⁴⁾ untersucht haben.

3.4 g Ester werden in 5 g Pyridin gelöst und während 30 Minuten schwach erwärmt. Beim Erkalten schieden sich 3.4 g (81 %) Reaktionsprodukt ab, das aus Alkohol umkrystallisiert wird.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2571 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 2834 [1899].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **68**, 251 [1903].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **330**, 361 [1903]; **334**, 296 [1904].

Es bildet feine, weiße Nadeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Äther und Benzol löslich sind. Die wäßrige Lösung gibt mit Soda einen fast schwarzen Niederschlag, der alsbald dunkelrotbraun wird. Kalilauge scheidet einen carminroten Körper aus.

0.1267 g Sbst.: 0.2382 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1621 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₈H₁₅O₇N₃S. Ber. C 51.75, H 3.63, N 10.09.
Gef. » 51.28, » 3.91, » 10.39.

Pikrinsäure ließ sich mit Toluolsulfochlorid weder durch Soda noch mittels Natriumalkylat kondensieren. Verwendet man aber tertiäre Basen, wie z. B. Dimethylanilin, Chinolin oder Pyridin, so bildet sich ausschließlich Pikrylchlorid. Diese Reaktion geht besonders gut unter Zusatz eines Lösungsmittels, wie z. B. Nitrobenzol, da die betreffenden Pikrate sonst nur sehr langsam mit dem Toluolsulfochlorid in Reaktion treten.

Es entstanden aus 3.5 g Dimethylanilin-pikrat, 1.9 g Toluolsulfochlorid und 1.5 g Nitrobenzol bei vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad 1.5 g aus Benzol-Ligroin umkrystallisiertes Pikrylchlorid.

Unter Verwendung von 3.1 g Pyridin-pikrat bildet sich 1 g Pikrylchlorid; 3.5 g Chinolin-pikrat lieferten ebenfalls nur 1 g Pikrylchlorid. Bessere Ausbeuten werden aber unter Anwendung der folgenden Methoden erzielt.

11.5 g Pikrinsäure werden in 9 g Nitrobenzol aufgelöst, mit 8 g frisch destilliertem Diäthylanilin sowie 9.5 g Toluolsulfochlorid versetzt und 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man säuert an, treibt Nitrobenzol mit Dampf ab und reinigt den braunen Rückstand durch Krystallisation aus Alkohol. Man gewinnt 8.3 g bei 80–81° schmelzendes Pikrylchlorid, was einer Ausbeute von 70 % der Theorie entspricht.

Erhitzt man obiges Gemisch während 5 Minuten auf 120°, so beträgt die Ausbeute 56 %, um bei der doppelten Erhitzungsdauer auf 62 % zu steigen.

Das nach den verschiedenen Methoden gewonnene Produkt schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 83° und erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem aus Pikrinsäure hergestellten Chlorid.

0.1443 g Sbst.: 0.1551 g CO₂, 0.0167 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1549 g Sbst.: 0.0912 g AgCl.

C₆H₂O₆N₃Cl. Ber. C 29.09, H 0.82, N 17.02, Cl 14.32.
Gef. » 29.31, » 1.41, » 16.60, » 14.56.

Das Pikramid, welches von Pisani¹⁾ aus Pikrylchlorid hergestellt wurde, läßt sich in einfacherer Weise direkt aus Pikrinsäure gewinnen.

4.6 g Pikrinsäure, 4 g Nitrobenzol, 3 g Diäthylanilin und 3.8 g Toluolsulfochlorid werden 10 Minuten auf 120° erhitzt, die braune Schmelze in verdünntes Ammoniak gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Abtreiben der flüchtigen Bestandteile mit Dampf hinterblieben 4.1 g (89 %) bei 186° schmelzendes Trinitroanilin. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigt es den richtigen Schmelzpunkt von 188°. Gut löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

0.1144 g Sbst.: 24.1 ccm N (19°, 753 mm).

$C_6H_4O_6N_4$. Ber. N 24.63. Gef. N 24.40.

Auf die gleiche Art und Weise läßt sich auch das 2.4.6-Trinitro-diphenylamin²⁾ gewinnen.

2.3 g Pikrinsäure werden in die Lösung von 1.9 g Toluolsulfochlorid, in 0.8 g Pyridin eingetragen, 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf 2.8 g Anilin eingerührt und noch kurze Zeit erhitzt. Beim Auskochen der roten Schmelze mit verdünnter Salzsäure hinterblieben 2.8 g (93 %) Trinitrodiphenylamin.

Rascher verläuft die Reaktion, wenn man 4.6 g Pikrinsäure, 4 g Nitrobenzol, 3.8 g Toluolsulfochlorid und 3 g Diäthylamin während 10 Minuten auf 120° erhitzt, in die etwas abgekühlte Schmelze 4 g Anilin einrührt, etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und die flüchtigen Bestandteile mit Dampf abtreibt. Das zurückbleibende Trinitrodiphenylamin wog 5.3 g, was einer Ausbeute von 88.3 % der Theorie entspricht. Das Rohprodukt schmilzt noch etwas zu niedrig. Durch Auskochen mit etwas Alkohol oder durch Umlösen aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton erhält man tiefrote, bei 179° schmelzende Prismen, die unlöslich in Ligroin sind, aber gut von Benzol und Eisessig in der Wärme gelöst werden.

0.1222 g Sbst.: 18.9 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{12}H_8O_6N_4$. Ber. N 18.46. Gef. N 18.12.

Das 2.4.6-Trinitrophenyl-*p*-tolylamin entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man 4.6 g Pikrinsäure, 4 g Nitrobenzol, 3 g Diäthylanilin und 3.8 g Toluolsulfochlorid während ungefähr 5—10 Minuten auf 120° erhitzt, bei 80° ein Gemisch von 3 g *p*-Toluidin und 3 g Diäthylanilin einfließen läßt und die rote Masse noch kurze Zeit erwärmt. Nach dem Abtreiben der flüchtigen Bestandteile mit Dampf hinterbleibt das Diphenylaminderivat, das durch Auskochen mit wenig Alkohol gereinigt wird. Die Ausbeute betrug 5.7 g (89% der Theorie). Es bildet rote Nadeln, die bei 169° schmelzen, in der Siedehitze in

¹⁾ Ann. d. Chem. **92**, 326 [1854].

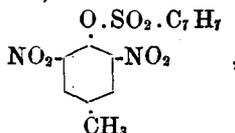
²⁾ Diese Berichte **3**, 126 [1870].

Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Ligroin und Äther kaum löslich sind.

0.0967 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{13}H_{10}O_6N_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.30.

2.6-Dinitro-*p*-kresol,



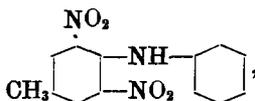
läßt sich mit Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Soda sehr leicht kondensieren.

9.9 g Dinitrokresol, 10 g Toluolsulfochlorid, 30 ccm Wasser werden unter Rühren auf dem Wasserbade erhitzt und 6 g Soda allmählich eingetragen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach der bei dem Dinitrophenol angegebenen Methode. Es wurden 2.3 g Dinitrokresol regeneriert und 12.8 g (95 %) Toluolsulfonsäureester des 2.6-Dinitrokresols vom Schmp. 153° erhalten. Aus Alkohol krystallisiert der Ester in farblosen, federartig vereinigten Nadeln, die bei 154° schmelzen, in Benzol und Aceton leicht, gut von Alkohol in der Hitze gelöst werden.

0.1488 g Sbst.: 10.2 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{14}H_{12}O_7N_2S$. Ber. N 7.97. Gef. N 7.90.

Das 2.6-Dinitro-4-methyl-diphenylamin,



entsteht am besten durch Wechselwirkung der Komponenten in Benzollösung.

3.5 g Dinitrokresoltoluolsulfonsäureester werden in 5 g Benzol gelöst und mit 2.3 g Anilin während 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich rot, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Diphenylamin ab, das nach Zusatz von verdünnter Salzsäure und Wegkochen des Benzols abfiltriert wird. Es wiegt 2.65 g (98% der Theorie), schmilzt bei 170° und nach dem Umlösen aus Eisessig bei 174°. Es bildet orange Blättchen, die von Aceton gut, von Alkohol und Benzol schwer gelöst werden. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist rot; alkoholische Kalilauge wird grün gefärbt.

0.1025 g Sbst.: 13.7 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N_2$. Ber. N 15.42. Gef. N 15.20.

Auch das Trinitro-*m*-kresol läßt sich mittels der Toluolsulfochlorid-Methode in das von F. Reverdin¹⁾ aus *m*-Chlortoluol dargestellte 2.4.6-Trinitro-3-chlor-1-toluol überführen.

4.8 g Trinitrokresol werden in 4 g Nitrobenzol gelöst, 3 g Diäthylanilin, 3.8 g Toluolsulfochlorid hinzugefügt, während vier Stunden auf 105° erhitzt und nach dem Ansäuern der Dampfdestillation unterworfen. Der schwach dunkel gefärbte Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 2.9 g Trinitrochlortoluol in langen Nadeln erhalten, die bei 149° schmelzen und die von Reverdin angegebenen Eigenschaften besitzen.

0.1086 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 758 mm). — 0.2795 g Sbst.: 0.1525 g AgCl.

$C_7H_4O_6N_3Cl$. Ber. N 16.06, Cl 13.56.

Gef. » 15.79, » 13.49.

Das 2.4.6-Trinitro-3-methyl-diphenylamin entsteht, wenn man 1 g Trinitrokresol, 0.9 g Toluolsulfochlorid, 1 g Nitrobenzol und 1 g Diäthylanilin während 4 Stunden auf 105° erhitzt, hierauf 1 g Anilin einrührt, kurze Zeit erwärmt, die rote Schmelze mit verdünnter Salzsäure anrührt und Wasserdampf hindurchtreibt. Das zurückbleibende Kondensationsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es in goldgelben, federförmig angeordneten Blättchen (0.8 g) erhalten wird, die bei 150° schmelzen und sich als völlig identisch erwiesen mit der aus Chlortrinitrotoluol²⁾ gewonnenen Substanz.

0.1155 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{13}H_{10}O_6N_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.44.

318. Hermann Grossmann und Walter Heilborn: Über den gleichzeitigen qualitativen Nachweis von Nickel und Kobalt.

(Eingegangen am 26. Mai 1908.)

An empfindlichen Reaktionen zum Nachweis der beiden in der Natur fast stets zusammen vorkommenden Elemente Nickel und Kobalt in den reinen Lösungen ihrer Salze ist bekanntlich kein Mangel. Es sei für das Kobalt an die Kaliumnitritreaktion, an den Nachweis mit Ammoniumrhodanid³⁾, an die Reaktion von Ilinski und v. Knorre

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2095 [1904].

²⁾ Diese Berichte **37**, 2095 [1904].

³⁾ Rosenheim und Cohn: Ztschr. f. anorgan. Chem. **27**, 280.