

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.

mit Nitroso- β -naphthol¹⁾ und an die blaue Färbung der Phosphorsalzerle erinnert. Zur Erkennung des Nickels erscheint besonders geeignet der Nachweis mit Natriumthiocarbonat²⁾, mit Dimethylglyoxim³⁾ und mit Dicyandiamidsalzen⁴⁾ bei Gegenwart von Ammoniak und Alkalihydroxyd.

Letztere Methode läßt sich nun auch mit besonderem Vorteil zum gleichzeitigen Nachweis von Nickel und Kobalt in der qualitativen Analyse in einer Operation verwenden, wenn man das seinerzeit von H. Grossmann und B. Schück angegebene Verfahren etwas modifiziert. Nach der früheren Vorschrift sollte der Fällung des Nickels die völlige Oxydation des Kobalts mit Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung vorausgehen. Viel zweckmäßiger aber arbeitet man nach folgender Methode:

Man versetzt die eventuell beide Metalle enthaltende Lösung, welche zweckmäßig konzentriert wird und von allzu großen Säureüberschüssen befreit ist, mit Ammoniak, bis sie stark danach riecht, fügt nunmehr 10 — 20 ccm etwa 10-prozentigen Rohrzuckerlösung (aus gewöhnlichem Handelszucker bereitet) hinzu, dann eine ausreichende Menge Dicyandiamidsulfatlösung (Nickelreagenz nach »Grossmann«) und versetzt zum Schluß mit Natronlauge, wobei bei Gegenwart von größeren Mengen Nickel stets Farbumschlag in gelb bis rotgelb, bei Anwesenheit größerer Mengen Kobalt eine intensiv rote bis rotviolette Lösung entsteht, welche auf der Bildung eines komplexen, intensiv gefärbten Ions beruht⁵⁾. Da, auch bei Anwesenheit größerer Mengen Nickel, das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte, schön krystallisierte, gelbe Nickeldicyandiamidin sich sehr schnell absetzt, so gelingt es, Bruchteile von Milligrammen Kobalt bei Anwesenheit der mehr als 100-fachen Menge Nickel ohne Schwierigkeiten sicher durch die violette bis violettrote Farbe der Lösung nachzuweisen, ebenso wie umgekehrt bei Anwesenheit von viel überschüssigem Kobalt und sehr wenig Nickel die Ausfällung des krystallisierten Nickeldicyandiamidins stets eintritt, wenn auch bei Gegenwart von sehr wenig Nickel erst nach einiger Zeit⁶⁾.

¹⁾ Diese Berichte **18**, 699 [1885].

²⁾ Vergl. H. und W. Biltz, Anorganische Präparate usw. [1907], S. 127.

³⁾ Tschugaeff, diese Berichte **38**, 2899 [1905]; siehe auch Brunck, Ztschr. f. angew. Chem. **20**, 834, 1847 [1907].

⁴⁾ Chemikerzeitung **1907**, 535.

⁵⁾ Papisogli (L'Orosi **21**, 265); vergl. auch Dammer, Anorganische Chemie **4**, 806.

⁶⁾ Schütteln bzw. Rühren befördert natürlich auch hier wie in anderen Fällen das Ausfallen des Niederschlages.

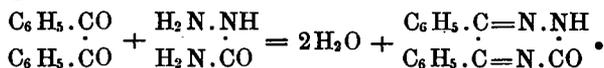
Wir haben uns dieses Verfahrens auch bei der quantitativen Analyse von Walznickel mit bestem Erfolg bedient, wollen aber hierüber erst später im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen berichten. Bei Befolgung der oben angegebenen Vorschrift dürfte es jedenfalls auch den analytischen Anfängern, denen erfahrungsgemäß der Nachweis beider Elemente stets besondere Schwierigkeiten macht, gelingen, schnell und sicher richtige Resultate zu erhalten, was vor allem den charakteristischen, jede Verwechslung ausschließenden Farbenunterschieden der Fällungsreaction auf Nickel und der Farbenreaction auf Kobalt zuzuschreiben ist.

319. Heinrich Biltz: Über Versuche zur Gewinnung von aliphatisch substituierten Oxytriazinen und Dihydrooxytriazinen.

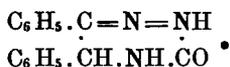
(Nach Versuchen von P. Horrmann.)

(Eingegangen am 18. Mai 1908.)

Vor etwa drei Jahren¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich aromatisch substituierte Oxytriazine leicht erhalten lassen, wenn man Aryl- α -diketone, z. B. Benzil, mit Semicarbazidchlorhydrat in essigsaurer Lösung einige Stunden kocht:



Diese Oxytriazine lassen sich in alkoholisch-essigsaurer Lösung durch Zink leicht zu Dihydrooxytriazinen reduzieren:



Im Folgenden sei über schon vor einigen Jahren abgeschlossene Versuche berichtet, aliphatisch substituierte Oxytriazine und Dihydrooxytriazine zu erhalten.

Zunächst wurden die dasselbe Ziel verfolgenden Versuche von O. Diels²⁾ wiederholt. Nach seiner Vorschrift³⁾ wurde Diacetyl aus

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **38**, 1417 [1905]; Ann. d. Chem. **339**, 279 [1905].

²⁾ O. Diels, diese Berichte **35**, 347 [1902]; O. Diels und A. vom Dorp, diese Berichte **36**, 3183 [1903].

³⁾ O. Diels und H. Jost, diese Berichte **35**, 3292 [1902]; H. v. Pechmann, diese Berichte **21**, 1411 [1888]; vergl. auch R. Schulze, Diss. Kiel 1906, S. 99.