

0.5822 g Sbst.: 0.2270 g CdSO<sub>4</sub>. — 0.0895 g Sbst.: 0.0595 g JO<sub>3</sub>. —  
 0.0654 g Sbst.: 0.0436 g JO<sub>3</sub>. — 0.2875 g Sbst.: 21.05 ccm <sup>2</sup>/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cd(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub>. Ber. Cd 21.20, JO<sub>3</sub> 65.98, NH<sub>3</sub> 12.82.  
 Gef. » 21.02, » 66.48, 66.67, » 12.45.

Die Dichte des Tetrammins betrug 3.23, 3.26 und 3.20, im Mittel 3.23. Seine Tension betrug bei

Temp.:	91°	101°	110°
Druck:	381	486	709 mm.

Hieraus berechnet sich die Dissoziationswärme zu 13.7 Cal. Versuche, in der Kälte weitere Ammoniakmoleküle anzulagern, führten zu keiner Gewichtsvermehrung; aber die so vorbehandelte Substanz zeigte wesentlich abweichende Tensionswerte:

Temp.:	23.5°	31°	41.5°	54°	65°
Druck:	56	95	169	202	222 mm

Diese hohen Drucke sind vielleicht nur Folge adsorbierenden Ammoniaks.

Die beigegebene Kurventafel enthält in ausgezogenen Linien die tatsächlich gemessenen Druck-Temperaturkurven, in gestrichelten Linien diejenigen Kurventeile, die sich durch Berechnung ergeben. Im einzelnen muß hier auf die Dissertation von A. Jahnsen verwiesen werden. Die Berechnung erfolgte teilweise nach Ramsay-Young, indem die Tensionskurve des Kupferpentaminjodates (willkürlich) als Normalkurve benutzt wurde, teilweise unter der gleichfalls nur beschränkt zulässigen Voraussetzung, daß die ermittelten Explosionspunkte der Temperatur entsprechen, bei der die Substanzen Atmosphärendruck erreichen (vergl. Einleitung).

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

### 8. Frédéric Reverdin und Armand de Luc: Einwirkung von Kalilauge auf das Nitroamin des Dinitro-4.6-monomethyl-3-anisidins.

(Eingegangen am 22. Dezember 1914.)

Gelegentlich unserer Versuche über die Nitrierung von Dimethyl-*m*-anisidin, deren Resultate wir letzthin veröffentlichten<sup>1)</sup>, haben wir eine Verbindung von noch unbekannter Konstitution erwähnt, die man durch die Einwirkung von Kalilauge auf das Nitroamin des Dinitro-4.6-monomethyl-3-anisidins erhält.

Man weiß aus früheren Untersuchungen, daß man in gewissen substituierten Verbindungen sehr leicht die Nitromethylaminogruppe  $\cdot\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  durch Hydroxyl ersetzen kann, wenn man sie mit Kalilauge erwärmt;

<sup>1)</sup> B. 47, 1537 [1914].

dies ist, um nur unserem Nitroamin analoge Verbindungen zu berücksichtigen, z. B. der Fall beim Dinitro-3.5-nitromethylamino-2-anisidin, welches nach Grimaux und Lefèvre<sup>1)</sup> das Dinitro-guajacol ergab, entsprechend:

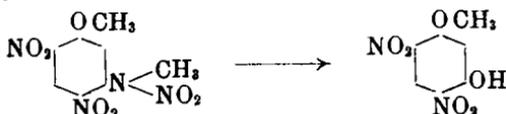


ferner beim Dinitro-3.5-nitromethylamino-4-anisidin, welches wir<sup>2)</sup> vermittels der gleichen Reaktion in den Monomethyläther des entsprechenden Dinitro-hydrochinons verwandelt haben, entsprechend:



und auch bei vielen anderen analogen Verbindungen.

Wir vermuteten, daß wir, von dem Dinitro-4.6-nitromethylamino-3-anisidin ausgehend, vielleicht dieselbe Substituierung bewirken und so einen Monomethyläther des Dinitro-4.6-resorcins erhalten könnten:



welcher schon von verschiedenen Autoren hergestellt worden ist und dessen Konstitution genau bekannt ist. Man konnte indessen Zweifel hegen, ob auch die durch unser Nitroamin angegebene Konstitution wirklich ganz genau ist. In diesem Fall sollte die Beweglichkeit der Gruppe  $\text{N} \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{NO}_2 \end{array}$  in dieser Verbindung geringer sein als die Beweglichkeit derselben Gruppe in den zwei erstgenannten Verbindungen, in denen sie einer »Nitrogruppe« und einer »Methoxygruppe« oder zwei »Nitrogruppen« benachbart ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß unser Zweifel berechtigt war, was der angegebenen Konstitution entspricht.

Wir haben während  $\frac{3}{4}$  Stunden 1 g Dinitro-4.6-nitromethylamino-3-anisidin (Schmp. 138°), mit 1.1 g Kali, gelöst in 22 ccm Äthylalkohol, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich braun, es bildet sich ein Niederschlag und man bemerkt den charakteristischen Geruch von Methylamin. Nun wurde alles in Wasser

<sup>1)</sup> Bl. [3] 6, 418 [1891].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 84, 554 [1911].

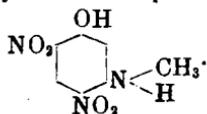
gegossen, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag, um ihn zu reinigen, in das Bariumsalz umgewandelt, welches wenig löslich ist und in schönen braunen Nadeln krystallisiert. Wenn man dieses Salz auflöst und durch Salzsäure zersetzt, gibt es einen Niederschlag, welcher, nachdem er mehrere Male in wäßrigem Aceton umkrystallisiert worden ist, schöne schwachgelb-goldglänzende Blättchen darstellt und bei 182° schmilzt. Wenn man die Mutterlaugen mit Äther auszieht, so erhält man, allerdings in kleiner Menge, ein Produkt, welches sich als dickes Öl absetzt, und das mit einer Mischung von Benzol und Ligroin in der Wärme behandelt, sich darin teilweise löst. Es bilden sich beim Erkalten schwachgelbe Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 108°, entsprechend dem Schmelzpunkt des Monomethyläthers des Dinitro-2.4-resorcins, was anzeigen würde, daß das Nitroamin vielleicht eine kleine Menge des Nitroderivates in 2.4-Stellung enthält, aber die Menge war so klein, daß wir nicht imstande waren, zu entscheiden, ob es sich nicht um das Dinitro-4.6-Derivat vom Schmp. 110.5° handelt, das nebenbei hätte entstehen können. Diese Bildung erklärt jedenfalls den beobachteten Geruch von Methylamin.

Das bei 182° schmelzende Produkt veränderte sich beim Kochen auf dem Wasserbade mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge nicht.

Es bildet sich übrigens gleichfalls, wenn man eine wäßrige Lösung von Kaliumhydroxyd anwendet. Die neue Verbindung (Schmp. 182°) ist leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, ohne Veränderung selbst bei Wasserbadtemperatur. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 greift es in der Kälte nicht an, es löst sich aber bei gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.52 mit violetter Färbung und zwar nach einigen Minuten. Bei Zugabe von Wasser wird die Lösung gelblich, und wenn man die Lösung, der man vorher Natriumacetatlösung zugesetzt hat, mit Äther auszieht, so erhält man eine Verbindung, welche aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in kleinen prismatischen Krystallen von schwach gelber Farbe krystallisiert und bei 173° schmilzt.

Die neue Verbindung vom Schmp. 182° krystallisiert leicht aus verdünnter Essigsäure, sowie aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol.

Die Analyse, sowie unsere Versuche haben gezeigt, daß sie das Dinitro-4.6-monomethylamino-3-phenol ist:



0.1257 g Sbst.: 0.1819 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O. — 0.1289 g Sbst.: 22.80 ccm N (24°, 758 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 39.44, H 3.29, N 19.71.

Gef. » 39.45, » 3.34, » 19.96.

Die Konstitution dieser Verbindung wurde dadurch bewiesen, daß man ihr Silbersalz  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbade als Emulsion in Methylalkohol erwärmt, wobei es sich in den Methyläther des Dinitro-4.6-methylamino-phenols umwandelt, welcher von Blanksma<sup>1)</sup> und von uns<sup>2)</sup> beschrieben worden ist und den Schmp. 198° (200°, Reverdin und de Luc) besitzt.

In der Reaktion von Ätzkali auf das Dinitro-4.6-nitromethylamino-3-anisidin ist also nicht die Nitromethylaminogruppe durch das Hydroxyl ersetzt, sondern es sind die Methylgruppe der »Methoxy« und die Nitrogruppe der »Nitroamino« gleichzeitig eliminiert und durch Wasserstoffatome substituiert worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Genf.

### 9. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit auf Nitroso-methylurethan.

(Eingegangen am 6. Januar 1915.)

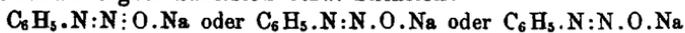
Die Beobachtung, daß aromatische Diazoverbindungen, z. B. normales Diazobenzol-natrium<sup>3)</sup>, tertiäres Natriumarsenit glatt zu Natriumarsenat unter Bildung von Benzol und Stickstoff nach:

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot Na + AsO_3 \cdot Na_3 + H \cdot OH = C_6H_6 + N_2 + AsO_4 \cdot Na_3 + NaOH$$

zu oxydieren vermag im Gegensatz zum *iso*-Diazobenzol-natrium, welches ohne Einwirkung<sup>4)</sup> darauf ist, hat mich veranlaßt, einige

<sup>1)</sup> R. 8, 276.    <sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> B. 45, 821 [1912].

<sup>4)</sup> Dieses auffällige Verhalten der normalen und der *iso*-Diazoverbindungen habe ich mit dem Vorhandensein einer reaktiven Atomgruppe in den ersteren zu erklären versucht, indem ich den normalen Diazo-Alkaliverbindungen die folgenden, im Prinzip unter sich ganz gleichen Konstitutionsformeln mit höherwertigem Sauerstoff bezw. Stickstoff:



und den *iso*-Diazoverbindungen diese C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N : N · O · Na zuschrieb. Mit diesen Konstitutionsformeln sind alle Reaktionen der Diazoverbindungen in übersichtlicher Weise gleich gut und leicht wiederzugeben, ohne daß man zu Atomwanderungen, wie sie beim Übergang der Diazoniumsäuresalze nach Blomstrand zu den Diazoniumalkalisalzen nach Kekulé angenommen werden müssen, seine Zuflucht zu nehmen braucht.