

# Über die additionellen Verbindungen des Nitrosodimethylanilins

von

**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Anlässlich meiner Untersuchungen über im Schmelzen dissoziierende Stoffe berichtete ich unter anderem auch über das Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Anilin. Ich konnte aus dem Verlauf der Schmelzkurve dieser beiden Stoffe zeigen, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin, wie sie in der Literatur beschrieben worden ist,<sup>1</sup> in der Tat existiert. Da nach den Literaturangaben auch *p*-Toluidin mit Nitrosodimethylanilin in gleichen stöchiometrischen Verhältnissen eine Verbindung gibt, war es von Interesse, zu untersuchen, ob auch andere Homologe des Anilins mit der obgenannten Nitrosoverbindung zu additionellen Verbindungen zusammentreten.

Ich nahm deshalb Schmelzdiagramme von Gemengen von Nitrosodimethylanilin einerseits, *p*-Toludin, *o*-Toludin, *m*-Xylidin und  $\beta$ -Naphtylamin andererseits auf.

Es zeigte sich aus dem Auftreten von Maxima in der Schmelzkurve, daß in der Tat alle obgenannten Amide mit Nitrosodimethylanilin Verbindungen liefern, wenn auch die

---

<sup>1</sup> F. Beilstein, Handbuch der anorgan. Chemie, 3. Aufl., 1896, Bd. II, p. 329.

stöchiometrischen Verhältnisse, in welchen die beiden Komponenten zusammentreten, in allen Fällen nicht die gleichen sind.

So treten je ein Molekül von Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin mit 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin zu einer Verbindung zusammen, von  $\beta$ -Naphtylamin bilden 3 Moleküle desselben mit 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin eine Verbindung.

Das *m*-Xylidin bietet den interessanten Fall, daß es in zwei verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen mit Nitrosodimethylanilin sich vereinigen kann.

Es existiert eine Verbindung von 3 Molekülen *m*-Xylidin und 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und eine Verbindung von 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin.

Nach diesen Versuchsergebnissen scheint mir der Schluß nicht unerlaubt, daß es eine allgemeine Eigenschaft des Nitrosodimethylanilins zu sein scheint, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern.

Die Fähigkeit des Nitrosodimethylanilins, mit Phenol zusammenzutreten, wie sie diesem Stoffe gemäß Literaturangaben zukommt und durch den Verlauf des von mir aufgenommenen Schmelzdiagrammes dieser beiden Stoffe erwiesen wurde, findet eine einfache Erklärung. Wie wir wissen, geben Phenol und Anilin eine additionelle Verbindung. Nitrosodimethylanilin ist ein substituiertes Anilin, dessen basische Natur durch Eintritt einer sauren Nitrosogruppe und zweier positiver Methylgruppen im großen ganzen relativ wenig verändert werden dürfte und bildet daher mit Phenol ebenso wie Anilin additionelle Verbindungen, zumal es nach Untersuchungen, über welche ich nächstens berichten werde, eine ganz allgemeine Eigenschaft der Phenole zu sein scheint, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern. Wohl aber bietet die Fähigkeit des basischen Nitrosodimethylanilins, mit Amiden zu Verbindungen zusammenzutreten, ein gewisses Interesse.

Es liegt der Gedanke nahe, in der sauren Nitrosogruppe den Träger dieser Fähigkeit zu sehen, da die Affinität zwischen reinen Amiden, in diesem Falle Dimethylanilin und Anilin oder das betreffende Homologe, nur sehr gering sein dürfte. Ist

diese Annahme richtig, so müßte Nitrosobenzol um so eher mit Anilin zu einer Verbindung zusammentreten, da ihm infolge Fehlens der alkylierten Amidogruppe ein negativerer Charakter zukommt als dem Nitrosodimethylanilin. Gleichwohl ergab die Aufnahme eines Schmelzdiagramms zwischen Nitrosobenzol und Anilin, daß eine Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen nicht existiert: Die Schmelzkurve ist durch zwei sich schneidende, angenäherte Gerade gegeben.

Dieses Verhalten des Nitrosobenzols zeigt, daß die Fähigkeit des Nitrosodimethylanilins, mit Amiden additionelle Verbindungen zu liefern, dieser Verbindung als solcher zukommt und nicht, wie man erwarten könnte, in dem Unterschiede der basischen Eigenschaften zwischen Nitrosodimethylanilin und den untersuchten Amiden seinen Grund hat.

Es scheint also, wie ich gelegentlich meiner Untersuchungen »Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Gleichgewichte« schon andeutete, eine ganz spezifische Eigenschaft gewisser chemischer Verbindungen zu sein, miteinander additionelle Verbindungen zu liefern, die ihren Grund durchaus nicht im positiven beziehungsweise negativen Charakter der Komponenten zu haben braucht.

### **Experimenteller Teil.**

Die Aufnahme der Schmelzdiagramme erfolgte in der bekannten, von mir in voranstehenden Abhandlungen ausführlich beschriebenen Weise. Bemerket sei nur, daß in den hier besprochenen Fällen die Gleichgewichtstemperaturen nur innerhalb einer Genauigkeit von ganzen Graden bestimmt werden konnte, da die dunkelstahlblaue bis dunkelbraune Farbe der Schmelzflüsse die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen ungemein erschwert.

Das angewandte Nitrosodimethylanilin wurde in bekannter Weise aus Dimethylanilin dargestellt. Der Erstarrungspunkt war  $86\cdot 0^{\circ}$ .

Die zu den Gleichgewichtsbestimmungen verwendeten, von Kahlbaum bezogenen Amide wurden teilweise durch fraktionierte Destillation, teilweise durch Umkristallisieren aus

Alkohol gereinigt, bis sie konstanten Siedepunkt beziehungsweise konstanten Erstarrungspunkt zeigten.

### 1. Gleichgewichte zwischen *p*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes ergab, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül *p*-Toluidin besteht.

Tabelle 1.

#### Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *p*-Toluidin.

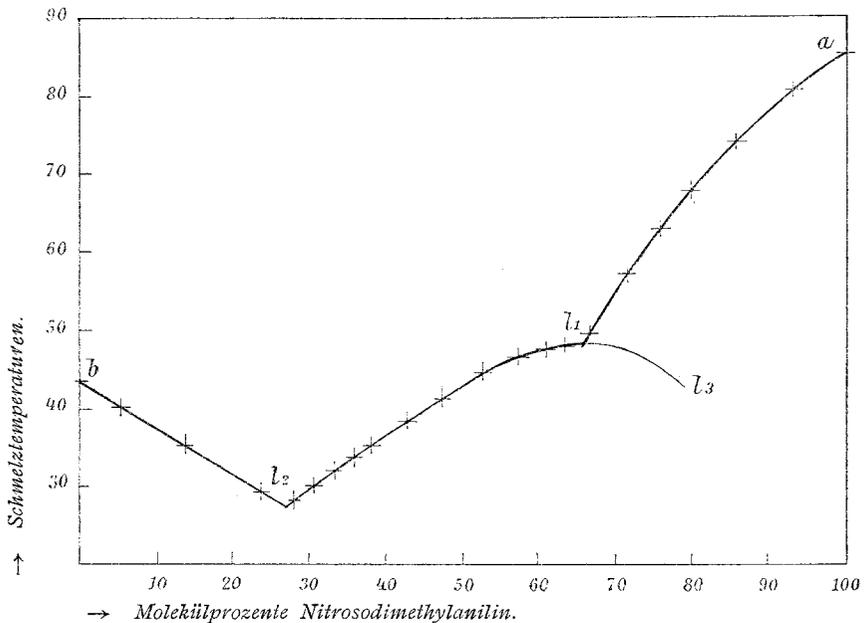
a) Zusatz von *p*-Toluidin zu Nitrosodimethylanilin.

Menge Nitrosodimethylanilin: 8·826 g.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	86·0
0·397	95·7	94·0	82·0
1·012	89·7	86·2	75·0
1·579	84·9	80·1	68·5
1·994	81·6	76·0	63·7
2·466	78·2	71·8	58·0
3·076	74·2	67·1	50·0
3·560	71·2	63·9	48·5
4·029	68·7	61·0	48·0
4·646	65·6	57·6	47·0
5·594	61·2	52·9	45·0
6·710	56·8	48·4	41·5
7·904	52·7	44·3	38·0
9·870	47·2	38·9	35·0
12·288	41·8	33·9	32·0
16·297	35·1	27·9	28·5

b) Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu *p*-Toluidin.Menge *p*-Toluidin: 9·752 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	43·0
0·513	5·0	3·6	40·0
2·287	19·0	14·3	35·0
4·304	30·6	23·9	29·0
6·062	38·3	30·7	30·0
8·024	45·1	36·9	34·0

Fig. 1. Schmelzdiagramm von *p*-Toluidin-Nitrosodimethylanilingemengen.

Infolge Übergreifens der Löslichkeitslinie reinen Nitrosodimethylanilins  $al_1$  über die der Verbindung Nitrosodimethylanilin-*p*-Toluidin  $l_1l_2$  erscheint das Maximum der Schmelzkurve

nicht vollends ausgeprägt. Verlängert man jedoch  $l_1 l_2$  über  $l_1$  hinaus gegen  $l_3$ , so sieht man deutlich, daß das Maximum der Schmelzkurve bei 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin liegt, eine Verbindung also in obgenanntem stöchiometrischen Verhältnis existiert.

Aus dem relativ geringen Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve können wir annehmen, daß die Verbindung in der Schmelze nur zu geringem Teil in ihre Komponenten gespalten ist.

Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung Nitrosodimethylanilin-*p*-Toluidin und *p*-Toluidin liegt bei einer Zusammensetzung von 27 Molekülprozenten *p*-Toluidin und 73 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin. Er hat einen Schmelzpunkt von 28°. Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und Nitrosodimethylanilin fällt mit dem Maximum der Schmelzkurve bei 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 33·4 Molekülprozenten *p*-Toluidin zusammen und hat einen Schmelzpunkt von 48·5°.

## 2. Gleichgewicht zwischen *o*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab, daß eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül *o*-Toluidin existiert, da wir bei einer Zusammensetzung von 66 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin ein Maximum der Schmelzkurve beobachten (Tabelle 2 und Fig. 2). Der Grad der Abflachung dieses Maximums ist genau derselbe wie bei dem Maximum des von mir gelegentlich meiner Untersuchungen über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze mitgeteilten Schmelzdiagrammes zwischen Anilin und Nitrosodimethylanilin. Übereinander gelegt decken sich nämlich die den betreffenden Verbindungen angehörigen Teile der beiden Schmelzdiagramme vollständig. Wir können also schließen, daß die Verbindungen des Nitrosodimethylanilins mit Anilin und mit *p*-Toluidin in der Schmelze denselben Dissoziationsgrad besitzen. Der eutektische Punkt

zwischen Nitrosodimethylanilin und der Verbindung Nitrosodimethylanilin-*o*-Toluidin liegt bei einer Zusammensetzung von 74 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 26 Molekülprozenten *o*-Toluidin und hat einen Schmelzpunkt von 67°.

Tabelle 2.

**Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *o*-Toluidin.**

*a) Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu *o*-Toluidin.*

Menge *o*-Toluidin: 9·278 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	—
0·720	7·2	5·2	—17·0
1·351	12·7	9·4	— 2·0
2·176	19·0	14·3	+15·0
2·940	24·0	18·4	+28·0

*b) Zusatz von *o*-Toluidin zu Nitrosodimethylanilin.*

Menge Nitrosodimethylanilin: 7·850 g.

Zusatz von <i>o</i> -Toluidin	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	86·5
0·757	91·2	88·1	77·0
1·824	81·2	75·4	68·0
2·934	72·8	65·6	70·0
4·528	63·4	55·1	67·0
6·020	56·6	48·2	64·0
8·311	48·6	40·2	57·0
12·933	37·8	30·2	46·0
20·497	27·7	21·5	31·0

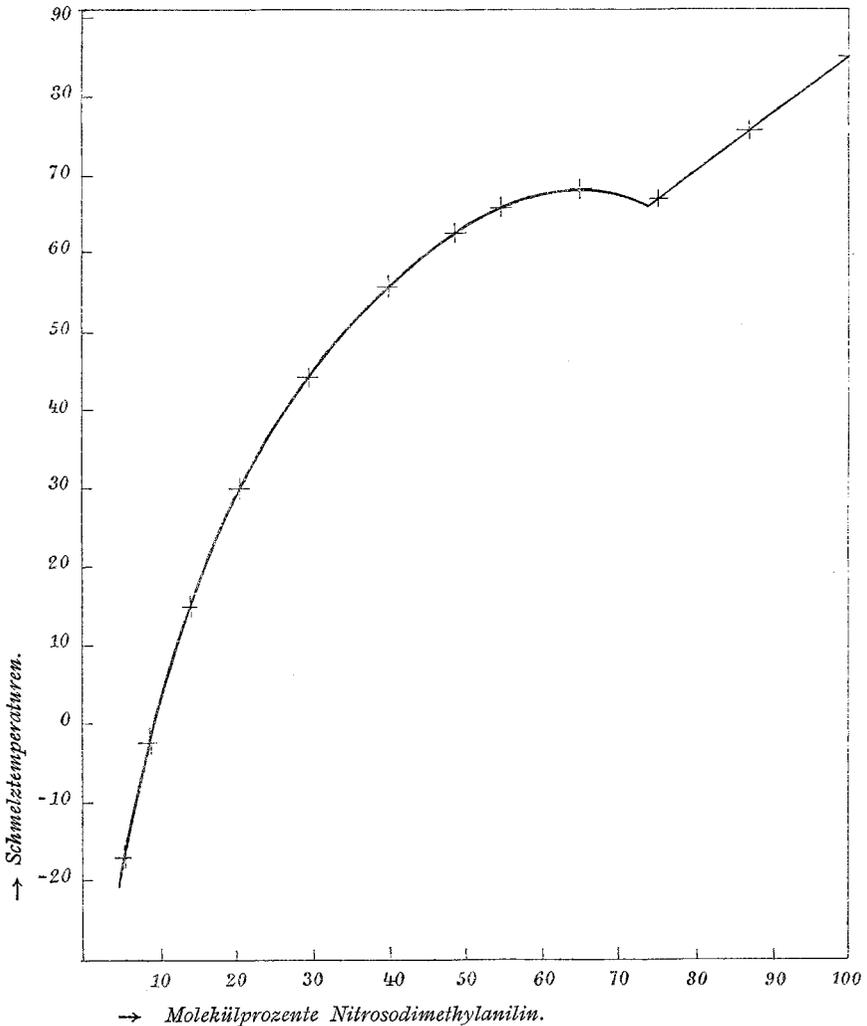


Fig. 2. Schmelzdiagramm von Nitrosodimethylanilin-*o*-Toluidingemengen.

Der eutektische Punkt zwischen *o*-Toluidin und Nitrosodimethylanilin hat eine Zusammensetzung zwischen 0 und 5 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und liegt unterhalb einer Temperatur von  $-18^{\circ}$ .

Die genaue Zusammensetzung und Erstarrungstemperatur wurde nicht ermittelt, da innerhalb genannten Intervalles mit Eis-Kochsalzmischung kein Erstarren eintrat.

### 3. Gleichgewicht zwischen *m*-Xylidin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab hier den interessanten Fall, daß zwei Maxima der Schmelzkurve auftreten, und zwar bei 25 und bei 60 Molekülprozenten Anilin.

Tabelle 3.

#### Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und *m*-Xylidin.

##### a) Zusatz von *m*-Xylidin zu Nitrosodimethylanilin.

Zusatz von <i>m</i> -Xylidin in Gramm	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·199 g.			
0·000	100·0	100·0	86·0
0·232	97·6	97·0	84·0
0·806	92·0	90·2	79·0
1·960	82·4	79·0	68·0
6·445	58·8	54·8	47·0
8·526	51·9	46·5	44·0
11·424	44·6	39·4	38·0
β) Menge Nitrosodimethylanilin: 7·274 g.			
1·739	80·7	77·1	65·0
2·125	77·4	73·5	61·0
2·475	74·6	70·3	57·0
2·950	71·2	66·6	52·0
3·272	68·9	64·2	48·0
8·393	46·4	40·2	38·0

Zusatz von <i>m</i> -Xylidin in Gramm	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
γ) Menge Nitrosodimethylanilin: 3·289 g.			
6·104	35·0	30·3	29·0
7·693	29·0	25·4	26·0
11·103	22·8	19·7	24·0
13·194	20·1	16·8	23·0
16·365	16·8	14·0	21·0
19·533	14·4	12·0	15·0
25·205	11·5	9·5	11·0
δ) Menge Nitrosodimethylanilin: 6·112 g.			
2·384	71·9	67·4	52·0
3·693	62·4	57·2	47·5
4·639	56·9	51·6	46·5
6·660	47·9	42·6	39·5
9·673	38·7	33·7	30·5
11·740	34·2	29·6	26·0
15·807	27·9	23·8	26·0
19·118	24·2	20·5	24·0

b) Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu *m*-Xylidin.

Menge *m*-Xylidin: 9·925 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	kein Erstarren bei -19°
0·326	3·2	2·6	-11·0
0·839	7·8	6·4	- 3·0
1·779	15·2	12·6	+17·0
3·023	23·3	19·7	+24·0

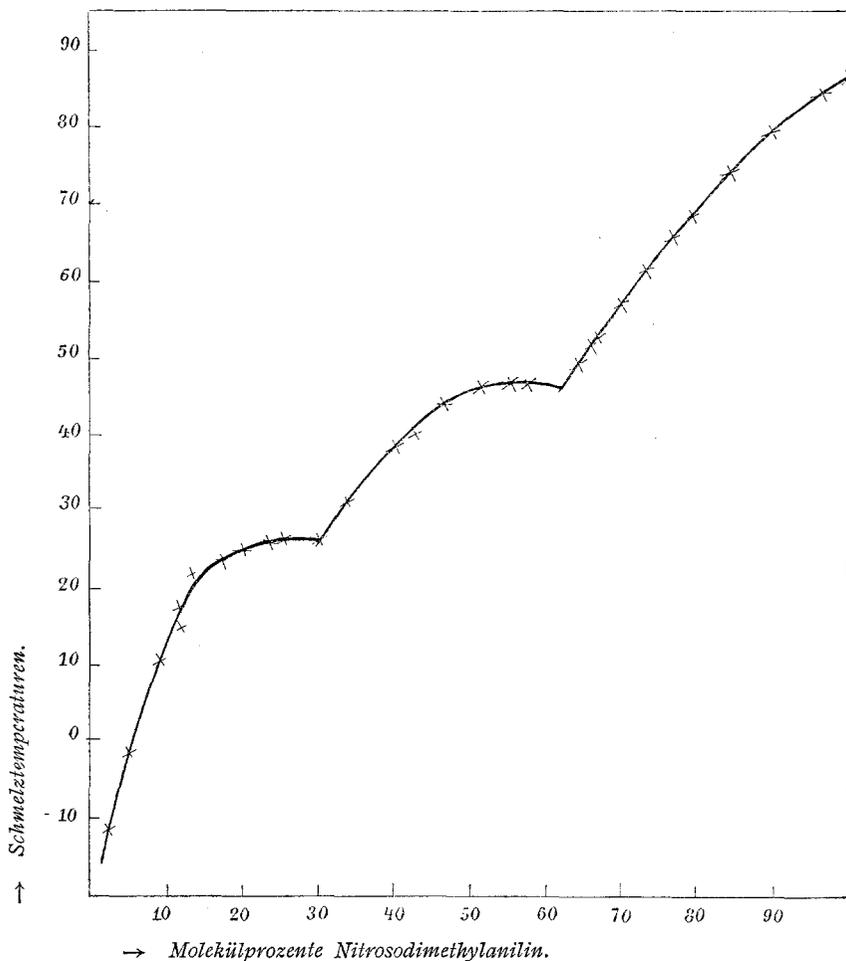


Fig. 3. Schmelzdiagramm zwischen Gemengen Nitrosodimethylanilin und *m*-Xylidin.

Es existiert also sowohl eine Verbindung zwischen 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin als auch eine Verbindung zwischen 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin und 2 Molekülen *m*-Xylidin. Ersterer kommt ein Schmelzpunkt von  $26\cdot 0^{\circ}$ , letzterer ein solcher von  $48\cdot 0^{\circ}$  zu.

Die Theorie verlangt für einen solchen Fall drei eutektische Punkte.

Der erste, zwischen reinem Nitrosodimethylanilin und der Verbindung aus 2 Molekülen *m*-Xylidin und 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin, liegt bei einer Zusammensetzung von 63 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und hat einen Schmelzpunkt von  $46\cdot5^{\circ}$ .

Der zweite eutektische Punkt zwischen beiden obgenannten Verbindungen entspricht einer Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 70 Molekülprozenten *m*-Xylidin und hat einen Schmelzpunkt von  $25^{\circ}$ .

Der dritte eutektische Punkt zwischen der Verbindung, die aus 3 Molekülen *m*-Xylidin und einem Molekül Nitrosodimethylanilin besteht, und reinem *m*-Xylidin liegt zwischen 0 und  $2\cdot6$  Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und hat einen Schmelzpunkt unterhalb  $-11^{\circ}$ . Er konnte nicht genauer festgelegt werden, da innerhalb dieses Intervalles Mischungen der beiden untersuchten Stoffe infolge der auftretenden Überkaltungserscheinungen in Eis-Kochsalzkältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnten.

#### 4. Gleichgewicht zwischen $\beta$ -Naphthylamin und Nitrosodimethylanilin.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes von Gemengen dieser beiden Stoffe ergab, daß die Schmelzkurve ein sehr stark abgeflachtes Maximum bei einer Zusammensetzung von 60 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 40 Molekülprozenten  $\beta$ -Naphthylamin aufweist (Tabelle 4 und Fig. 4).

Es existiert also eine Verbindung zwischen 3 Molekülen Nitrosodimethylanilin und 2 Molekülen  $\beta$ -Naphthylamin, die in ihrer Schmelze in recht beträchtlichem Maße in ihre Komponenten gespalten sein muß. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $86^{\circ}$ .

Die beiden eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und  $\beta$ -Naphthylamin einerseits, Nitrosodimethylanilin andererseits liegen bei einer Zusammensetzung von 35 und 82 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und weisen Schmelzpunkte von  $81^{\circ}$  beziehungsweise  $75^{\circ}$  auf.

Tabelle 4.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Naphtylamin.

a) Zusatz von Naphtylamin zu Nitrosodimethylanilin.

Menge Nitrosodimethylanilin: 8·849 g.

Zusatz von Naphtylamin	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	86·0
0·581	93·8	93·5	82·0
1·722	83·7	83·0	74·5
2·927	75·2	74·3	81·5
4·108	68·3	67·2	85·0
5·142	63·3	62·1	86·0
6·735	56·8	55·6	86·0
8·833	50·0	48·8	85·5
11·120	44·3	43·1	84·5
12·833	40·8	39·7	83·0

b) Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu Naphtylamin.

Menge Naphtylamin: 8·616 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	110·0
0·474	5·2	5·0	107·0
1·291	13·3	12·8	102·0
2·430	22·0	21·2	96·0
3·600	29·5	28·5	88·5
5·139	37·4	36·3	81·0
6·419	42·8	41·6	83·5

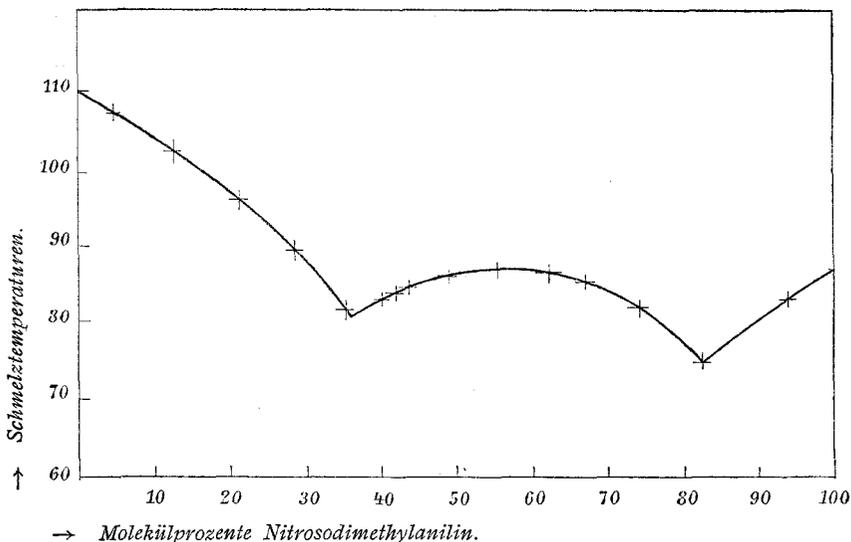


Fig. 4. Schmelzdiagramm von Nitrosodimethylanilin und  $\beta$ -Naphtylamin-gemengen.

### 5. Gleichgewicht zwischen Phenol und Nitrosodimethylanilin.

In der Literatur findet sich eine Angabe, daß man eine Verbindung zwischen 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin durch Kristallisation der beiden Komponenten aus siedendem Wasser in Form brauner Nadeln erhält.<sup>1</sup>

Das Schmelzdiagramm von Gemengen der beiden Stoffe ergab, diese Angabe bestätigend, daß bei einer Zusammensetzung von 66·6 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und 34·5 Molekülprozenten Phenol ein Maximum der Schmelzkurve auftritt. Es entspricht einem Schmelzpunkte von 91° und ist merklich abgeflacht, stärker als dies bei den Schmelzkurven Nitrosodimethylanilin-Anilin und Nitrosodimethylanilin-*o*-Toluidin der Fall ist.

<sup>1</sup> F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., 1896, Bd. II, 330.

Tabelle 5.

## Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Phenol.

## a) Nitrosodimethylanilin; Zusatz von Phenol.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrosodimethylanilin: 12·515 g.			
0·000	100·0	100·0	86·0
0·446	96·5	94·5	82·0
0·945	93·0	89·3	77·0
2·119	85·5	78·7	86·0
3·375	79·2	70·5	90·0
4·467	73·7	63·7	91·0
β) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·404 g.			
2·965	76·0	66·5	90·5
4·303	68·6	57·7	90·0
6·841	57·9	46·3	85·0
10·079	48·3	36·9	75·0
13·803	40·5	29·9	58·0
19·591	32·4	23·1	24·0
γ) Menge Nitrosodimethylanilin: 9·360 g.			
0·979	90·5	85·6	79·0
2·067	81·9	73·9	89·0
3·167	74·7	64·9	91·0
4·819	66·0	54·9	89·0
6·487	59·0	47·5	86·5
8·966	51·0	39·5	78·0

## b) Phenol; Zusatz von Nitrosodimethylanilin.

Menge Phenol: 16·133 g.

Zusatz von Nitroso-dimethyl-anilin	Gewichts-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Molekül-prozente Nitroso-dimethyl-anilin	Schmelz-punkt
0·000	0·0	0·0	41·5
0·205	1·2	0·8	40·5
0·380	2·3	1·4	40·0
0·766	4·5	2·9	38·7
1·373	7·8	5·1	36·7
1·920	10·6	6·9	34·5
3·026	15·8	10·5	29·0
3·950	19·7	13·4	24·5
9·052	35·7	25·8	44·0

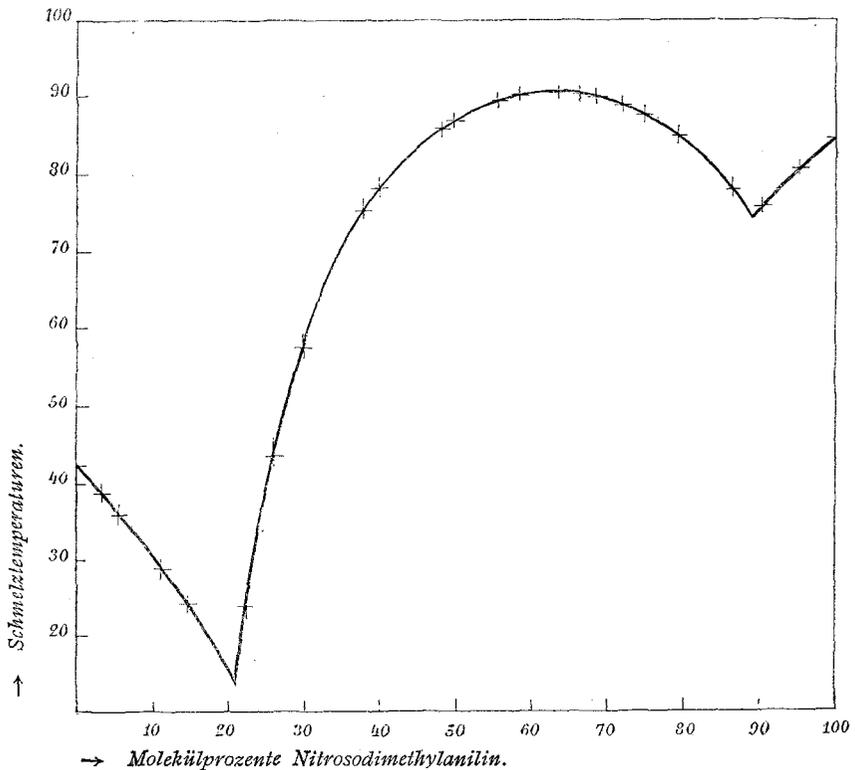


Fig. 5. Schmelzdiagramm von Gemengen von Nitrosodimethylanilin und Phenol.

Es schmilzt die Verbindung Phenol-Nitrosodimethylanilin daher unter stärkerem inneren Zerfall als die Verbindungen von Nitrosodimethylanilin mit obgenannten beiden Amiden.

Die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und Phenol einerseits und Nitrosodimethylanilin andererseits liegen bei einer Zusammensetzung von 21 und 88 Molekülprozenten Nitrosodimethylanilin und weisen Schmelzpunkte von 24 und 74° auf.

### 6. Gleichgewicht zwischen Nitrosobenzol und Anilin.

Wie im theoretischen Teil erörtert wurde, wäre es zu erwarten gewesen, daß diese beiden Stoffe eine Verbindung miteinander eingehen würden. Ob eine solche existiert, darüber entscheidet leicht die Aufnahme eines Schmelzdiagrammes.

Das zu diesem Zwecke verwendete Nitrosobenzol stellte ich nach der Vorschrift von Kalle & Comp.<sup>1</sup> durch Oxydation von Phenylhydroxylamin mit saurer Kaliumbichromatlösung bei 0° her und reinigte es durch Destillation im Wasserdampfstrom. Es hatte einen konstanten Erstarrungspunkt von 63·5°.

Tabelle 6.

#### Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosobenzol und Anilin.

##### a) Zusatz von Anilin zu Nitrosobenzol.

Zusatz von Anilin	Gewichts- prozente Nitroso- benzol	Molekül- prozente Nitroso- benzol	Schmelz- punkt
a) Menge Nitrosobenzol: 6·813 g.			
0·000	100·0	100·0	63·5
1·914	78·0	76·4	52·5
3·980	63·1	59·8	42·0
6·315	51·9	48·4	32·0

<sup>1</sup> D. R. P. 89.978.

Zusatz von Anilin	Gewichts- prozent Nitroso- benzol	Molekül- prozent Nitroso- benzol	Schmelz- punkt
8·860	43·5	40·1	22·0
11·132	38·0	34·8	15·0
14·453	32·0	29·1	8·5
18·453	27·0	24·3	— 3·0
24·767	21·6	19·3	—12·0
β) Menge Nitrosobenzol: 8·135 g.			
0·000	100·0	100·0	63·5
3·089	72·5	69·7	48·0
5·330	60·4	57·0	38·5
8·992	47·5	44·0	27·5

**b) Zusatz von Nitrosobenzol zu Anilin.**

Menge Anilin: 7·446 g.

Zusatz von Nitroso- benzol	Gewichts- prozent Nitroso- benzol	Molekül- prozent Nitroso- benzol	Schmelz- punkt
0·000	0·0	0·0	— 6·0
0·425	5·4	4·7	— 7·5
0·782	9·5	8·4	— 9·0
1·123	13·1	11·6	—10·0
2·964	28·5	25·7	— 1·0
4·174	35·9	32·7	+10·0

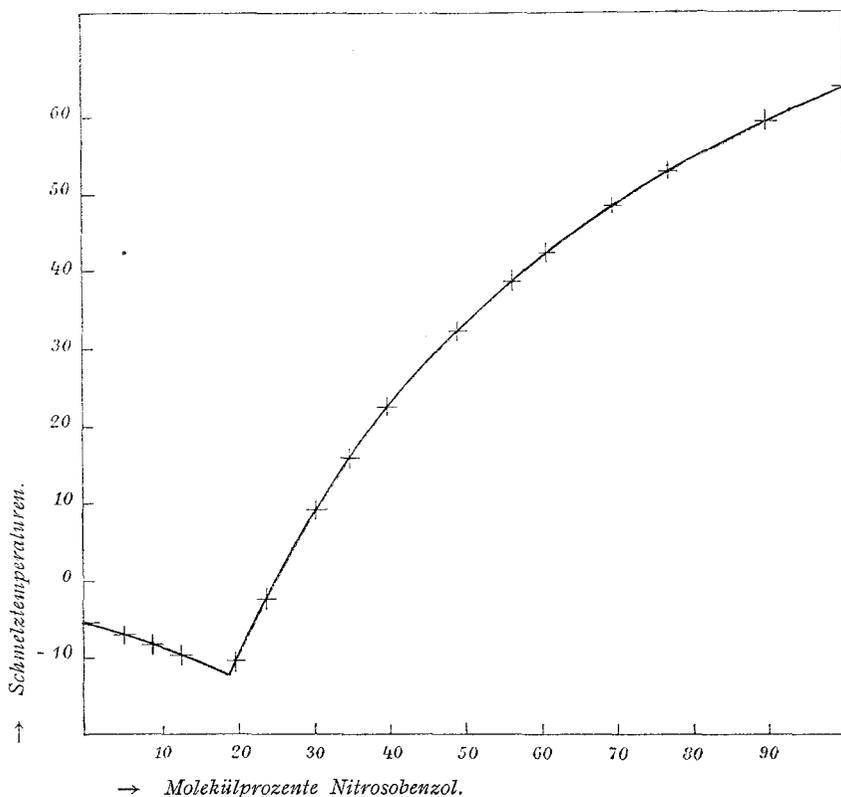


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Gemengen Nitrosobenzol und Anilin.

Wie wir sehen, zeigt die Schmelzkurve weder ein Maximum noch einen Knick. Sie setzt sich aus zwei sich in einem Punkte schneidenden Linien, den Löslichkeitslinien reinen Anilins und reinen Nitrosobenzols zusammen.

Der eutektische Punkt hat eine Zusammensetzung von 19 Molekülprozenten Anilin und 81 Molekülprozenten Nitrosobenzol und hat einen Schmelzpunkt von  $-13^{\circ}$ .

Es existiert also eine Verbindung zwischen Nitrosobenzol und Anilin nicht.