

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

(II. Mitteilung)

von

R. Kremann und O. Rodinis.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 18 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Dezember 1905.)

Gelegentlich der Untersuchungen des einen von uns über das Thema gleichen Titels¹ hatte sich ergeben, daß die Bildung additioneller Verbindungen nitrierter Benzolkohlenwasserstoffe, beziehungsweise deren Beständigkeitsgrad vor allem von der Elektroaffinität der Komponenten abzuhängen scheint. Daß aber außerdem noch andere Faktoren für obengenannte Eigenschaft maßgebend sein mußten, wurde schon damals vermutet. Die im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse haben nun diese Vermutung bestätigt und einen dieser Faktoren kennen gelehrt.

Wie die Untersuchungen des einen von uns es wahrscheinlich gemacht hatten, ist es eine ganz allgemeine Eigenschaft der Phenole, mit Amiden zu additionellen Verbindungen zusammenzutreten, oder mit anderen Worten, es bleibt die Additionsfähigkeit zwischen Anilin und Phenol erhalten, wenn die Gruppe CH_3 in beliebiger Stellung eingeführt wird.²

Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn eine negative Gruppe, die Nitrogruppe, eingeführt wird. Daß die Additionsfähigkeit des Anilins zum Phenol vollständig aufgehoben wird, wenn man in Anilin die Nitrogruppe einführt, ist leicht verständlich.

¹ Diese Sitzungsber. math.-naturw. Klasse; Bd. 113, Abt. II b, Juli 1904.

² Ebendasselbst, Bd. 114, Abt. II b, Dezember 1904.

Es wird eben die Elektroaffinität zwischen Phenol und den drei Nitranilinen geringer sein als zwischen Phenol und dem positiven Anilin. Dagegen sollte bei Einführung der negativen Nitrogruppe in das saure Phenol in jedem Falle die Additionsfähigkeit erhöht werden.

In überraschender Weise ergab sich nun, daß das ortho-substituierte Nitrophenol mit Anilin nicht zu einer Verbindung zusammentritt, während sowohl das *p*-Nitrophenol als auch das *m*-Nitrophenol additionelle Verbindungen mit Anilin liefern.

Nun ist aber nach den Messungen von Ostwald gerade das *o*-Nitrophenol das sauerste, dann folgt die Para- und schließlich die Metaverbindung. Daß gleichwohl die Orthoverbindung nicht additionsfähig ist, deutet eben darauf hin, daß der Einfluß der Elektroaffinität von einem anderen Faktor überkompensiert wird, zumal obgenannte Erscheinung nicht allein dasteht, sondern eine Reihe von Analogien besitzt.

Wie Anilin so gibt auch Harnstoff mit Phenol eine sogenannte Molekularverbindung.

Von den drei Nitrophenolen gibt gleichfalls nur die Meta- und Paraverbindung mit Anilin eine Verbindung, während dies bei der Orthoverbindung nicht der Fall ist.

Von den drei Dinitrobenzolen gibt das *m*- und *p*-Dinitrobenzol mit Naphthalin eine additionelle Verbindung, *o*-Dinitrobenzol nicht. Bei der Aufnahme des Schmelzdiagrammes zwischen *o*-Nitrophenol und Nitrosodimethylanilin zeigte sich, daß beide Stoffe keine Verbindung miteinander eingehen. Schmilzt man jedoch *m*- oder *p*-Nitrophenol mit Nitrosodimethylanilin zusammen, so tritt unter lebhafter Wärmeentwicklung Reaktion ein, die die Aufnahme von Schmelzdiagrammen zwar unmöglich macht, jedenfalls aber darauf hindeutet, daß es sich hier um die Bildung chemischer Verbindungen handelt.

Alle diese Fälle deuten darauf hin, daß es sich hier um die regelmäßige Betätigung eines Faktors handelt, der trotz erhöhter Elektroaffinität die Bildung additioneller Verbindungen verhindert, wenn die eine Komponente orthosubstituiert ist.

Natürlich können zwei Fälle eintreten, welche die genannte Regelmäßigkeit stören. Entweder wird die Elektroaffinität der

Komponenten zu gering, so daß keine der drei isomeren Disubstitutionsprodukte eine additionelle Verbindung liefert, wie dies beim System Phenol-Nitranilin der Fall ist. Das gleiche beobachteten wir auch bei der Untersuchung von Pikrinsäure-Nitrophenol. Während Phenol und Pikrinsäure zu einer Verbindung zusammentreten, hebt die Einführung der Nitrogruppe in Phenol in jeder der drei möglichen Stellungen die Additionsfähigkeit vollständig auf.

Ferner wird die Additionsfähigkeit der Dinitrobenzole gegenüber Naphthalin oder Anilin vollständig aufgehoben, wenn eine Nitrogruppe durch Chlor ersetzt wird. Von den drei Chlornitrobenzolen gibt weder die Meta- noch die Paraverbindung mit Naphthalin oder Anilin Molekularverbindungen.

Andrerseits kann aber auch die Elektroaffinität der Komponenten so groß sein, daß sie den die Bildung von Molekularverbindungen von *o*-Substitutionen hindernden Einfluß überwindet, wie wir dies an den Dioxybenzolen mit Anilin beobachteten.

Hier gibt auch das *o*-Dioxybenzol, Brenzkatechin mit Anilin eine wohldefinierte Verbindung, wie sich aus den betreffenden Schmelzkurven folgern läßt.

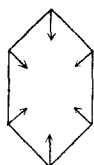
Es handelt sich nun darum, die Natur dieses Faktors, der die Bildung von Molekularverbindungen, deren eine Komponente orthosubstituiert ist, hindert, näher zu erklären.

Von Abegg ist jüngst eine schöne Theorie aufgestellt worden, nach der jedem Element neben Normalvalenzen noch an Zahl größere, jedoch einzeln schwächere Valenzen zukommen, die sogenannten Kontravalenzen, deren Zahl sich mit der Zahl der stärker wirkenden und daher für gewöhnlich in erster Linie sich betätigenden Normalvalenzen zur konstanten Zahl 8 summieren müssen.

Die gasförmigen Molekularverbindungen, die große Zahl der Kristallhydrate, Ammoniakate, Benzolate, Alkoholate, Hydroperoxydverbindungen, die vielen Doppelverbindungen schwachmetallischer Haloide AlCl_3 mit Metalloidaloiden, lassen sich leicht mit Hilfe der Abegg'schen Kontravalenzen erklären, während man für die in vorliegenden Untersuchungen behandelten Molekularverbindungen, Betätigung der »doppelten Bin-

dungen« des Benzol-, beziehungsweise Naphthalinringes in den Einzelkomponenten annehmen muß, wie dies auch Abegg für die von Behrend¹ beschriebene Verbindung Pikrinsäure-Anthracen, über deren Gleichgewichtsverhältnisse mit ihren Einzelkomponenten der eine von uns berichtet hatte,² annimmt.

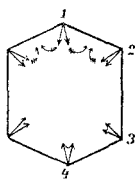
Diese Erklärung der Bindung zweier aromatischer Verbindungen durch »Lösung doppelter Bindungen« wird am leichtesten verständlich, wenn wir für die Konstitution von Benzol und Naphthalin die Armstrong-Bayer'sche Form annehmen, die im Einklang mit dem Umstande, daß die thermischen Konstanten nicht für eigentliche abgesättigte Doppelbindungen sprechen, die Frage der Absättigung der vierten Kohlenstoffvalenzen offen lassen.



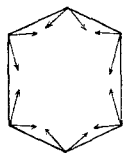
Armstrong-Bayer's Benzolformel.

Man kann sich nun vorstellen, daß im Falle einer Valenzbetätigung, wie sie die oben gegebene Erklärungsweise der hier in Frage kommenden Molekularverbindungen fordert, die Valenzen, wenn wir in der bildlichen Darstellung bleiben wollen, sich nach außen richten.

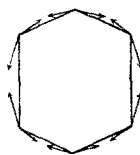
Damit die Stabilität des Benzolkernes gewahrt bleibt, muß dies symmetrisch geschehen. Es wird sich nicht jede einzelne Valenz für sich nach außen richten, sondern alle zu gleicher Zeit. Damit dies stets symmetrisch von statten geht, müssen wir noch einen Vorbehalt machen. Wir müssen uns vorstellen, daß die nach innen gerichteten Valenzen sich beim Vorgang derartiger Additionen nach Art der Thiele'schen Partialvalenzen teilen und im Sinne der Pfeile in beistehenden Schema



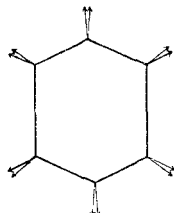
I.



II.



III.



IV.

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 15, 183, 1894.

² Sitzungsab. der Wiener-Akad. math.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. IIb, November 1904.

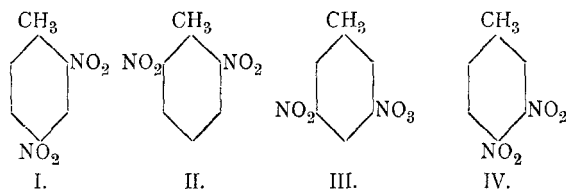
nach außen richten, wobei sie, die Phasen II und III durchlaufend und schließlich in Stellung IV kommend, sich betätigen, indem Addition eintritt. Betrachten wir nun den Vorgang der Addition bei Anwesenheit von zwei Substituenten. Während ein solches Umklappen der Valenzen, um in unserem Bilde zu bleiben, in den Stellungen 1 : 3 und 1 : 4 keine Schwierigkeiten bietet, so erscheint es ganz leicht möglich, daß in der Stellung 1 : 2, der Orthostellung, die Valenzbetätigung durch die im Raume einander relativ nahe befindlichen beiden Substituenten sterisch erschwert wird. Man kann sich so ein anschauliches Bild machen für den eingangs erwähnten Umstand, daß oft von den drei isomeren Benzoldisstitutionsprodukten die Meta- und Paraverbindung additionelle Verbindungen eingehen, während dies ceteris paribus die Orthoverbindung nicht tut. Als Grund dieser Erscheinung können wir also »sterische Valenzbehinderung«, wie wir dieses Phänomen nennen wollen, ansehen.

Es war nun von Interesse, im Sinne oben dargelegter Anschauungen zu untersuchen, welche isomeren Dinitrotoluole mit Naphthalin, beziehungsweise mit Anilin zu additionellen Verbindungen zusammentreten. Einerseits war zu untersuchen, ob auch in diesem Falle die im voranstehenden auseinandergesetzte bildliche Darstellung angewendet werden kann; andererseits war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, eine Erklärung zu finden für die in der ersten Mitteilung des einen von uns erwähnte Tatsache, daß Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 zwar mit Naphthalin, nicht aber mit Anilin eine Molekularverbindung liefert, während 2 : 4 Dinitrobenzol mit beiden genannten Stoffen zu einer Molekularverbindung zusammentritt.

Außer dem genannten Dinitrotoluol 1 : 2 : 4 kamen die Isomeren 1 : 2 : 6, 1 : 3 : 5 und 1 : 3 : 4 zur Untersuchung. Ihre Konstitutionsformeln sind der Reihe nach als I, II, III und IV aufgezeichnet und werden im folgenden zur Vereinfachung, wo von ihnen die Rede ist, mit römischen Buchstaben genannt werden.

Die restlichen zwei Isomeren, die die Theorie fordert, konnten leider nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden, da ihre Herstellung in halbwegs größerer Menge mit

zu großen Schwierigkeiten verbunden ist. Vielleicht findet sich späterhin Gelegenheit, auf selbe zurückzukommen.



Nach den früheren Darlegungen wird dasjenige Isomere mit Naphthalin nicht zu einer additionellen Verbindung zusammentreten, welches die beiden Nitrogruppen, die Träger der Additionsfähigkeit in Orthostellung hat, wie es bei Typus IV der Fall ist.

Typus III und I erscheint wegen der der Addition günstigen Metastellung zur Bildung von additionellen Verbindungen außerordentlich geeignet, während im Typus II, trotzdem die Nitrogruppen in Metastellung stehen, diese Neigung dadurch sterisch erschwert werden dürfte, daß zwischen den beiden Nitrogruppen die CH_3 -Gruppe steht.

In der Tat schließt sich das Experiment den theoretischen Folgerungen an.

Außer dem Dinitrotoluol vom Typus I gibt nur das vom Typus III mit Naphthalin eine additionelle Verbindung, während die Typen II und IV keine Additionsfähigkeit zeigen.

Bei der Untersuchung der Additionsfähigkeit der Dinitrotoluole gegen Anilin hatte sich schon gelegentlich des in der ersten Mitteilung des einen von uns mitgeteilten Versuches ergeben, daß Dinitrotoluol vom Typus I Anilin nicht addiert; von den übrigen drei Typen gibt nur der Typus III, bei dem sowohl die beiden Nitrogruppen als auch diese gegen die CH_3 -Gruppe sich in Metastellung befinden. Im Sinne unserer Theorie läßt sich dies etwa in der Weise erklären, daß eben Anilin eine geringere Neigung zum Zusammentreten mit Dinitrotoluol besitzt als Naphthalin und daher nur der Typus III, der ganz symmetrisch gebaut ist, besonders für eine Valenzbetätigung sich eignet, während möglicherweise im Typus I die Orthostellung der Gruppe CH_3 zu einer Nitrogruppe bei geringerer Affinität diese Valenzbetätigung sterisch behindert.

Daß diese Affinität zwischen Anilin und Dinitrotoluol kleiner zu sein scheint als zwischen Dinitrotoluol und Naphthalin -- aus welchen Ursachen, bleibt bislang eine offene Frage -- dafür spricht auch der Umstand, daß von den Dinitrotoluolen nur das *m*-Dinitrotoluol mit Anilin zu einer Verbindung zusammentritt, während neben dem *o*-Dinitrobenzol, im Gegensatz zu den Systemen Dinitrobenzol-Naphthalin, auch das *p*-Dinitrobenzol-Anilin nicht addiert. Wir glauben, mit unserer Erklärung ein recht anschauliches Bild der experimentellen Tatsachen gegeben zu haben. Wir möchten aber nicht verabsäumen, darauf hinzuweisen, daß dieselbe nur als eine Deutung der beobachteten Verhältnisse aufzufassen sein wird, über deren größeren oder geringeren Wahrscheinlichkeitswert ein ausgedehnteres Tatsachenmaterial zu entscheiden haben wird, das der eine von uns in der nächsten Zeit beizubringen hofft als einen Beitrag zur Theorie der Molekularverbindungen.

Zum Schlusse sei es gestattet, nur noch auf eine analoge Beobachtung von Auwer's¹ und seinen Schülern hinzuweisen. Es wird nämlich die Fähigkeit von Phenolen und Säureaniliden, in Lösungsmitteln von geringer dissozierender Kraft zu Doppelmolekülen zusammenzutreten, durch orthoständige Substitution abgeschwächt oder aufgehoben. Bedenken wir, daß wir in Bildung von Doppelmolekülen nichts anderes als Bildung von sogenannten Molekularverbindungen der Art, wie sie in vorliegender Arbeit beschrieben sind, zu sehen haben, nur mit dem Unterschied, daß die beiden Komponenten nicht verschiedener, sondern ein und derselben Molekülgattung angehören, wird die Analogie leicht ersichtlich.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Schmelzdiagramme war die bekannte, in der ersten Mitteilung des einen von uns ausführlich dargelegte.

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 12, 689, 1893; 15, 33, 1894; 18, 595, 1895; 21, 337, 1896.

1. Lösungsgleichgewichte zwischen Anilin und den verschiedenen Nitrophenolen.

Die Versuchsergebnisse geben beistehende Tabellen wieder:

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Nitrophenol.

a) Zusatz von Anilin zu *o*-Nitrophenol.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrophenol: 11·124 g.			
0·000	100·0	100·0	46·0
5·758	65·8	56·3	22·0
9·039	55·1	45·1	15·5
15·068	42·4	33·0	5·5
β) Menge Nitrophenol: 11·739 g.			
0·000	100·0	100·0	46·0
0·590	95·3	93·1	44·0
1·571	88·2	83·3	38·0
2·968	79·8	72·6	32·0
3·531	76·9	69·1	30·0
4·593	71·9	63·2	27·0

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zu Anilin.

Menge Anilin: 12·949 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 6·3
0·289	2·2	1·5	— 7·0
0·853	6·2	4·2	— 8·7
1·764	12·0	8·4	— 10·5
3·191	19·8	14·2	— 13·5
5·283	29·0	21·5	— 7·5
7·498	36·7	28·0	— 1·0
9·882	43·3	33·8	+ 5·0
13·360	48·8	39·0	+ 10·0

Tabelle 1a.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Nitrophenol.

Durch Zusammenschmelzen von 16·525 g Anilin und 24·7 g *o*-Nitrophenol wurde ein molekulares Gemenge hergestellt und allmählich je eine der beiden Komponenten zugesetzt.

a) Zusatz von Anilin.

Menge der Mischung: 11·221 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	59·9	50·0	17·5
0·475	57·4	47·4	16·0
1·190	54·1	44·1	13·5
2·404	49·3	39·4	10·0
4·621	42·4	33·0	4·5
8·229	34·5	26·1	— 2·5

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Menge der Mischung 10·122 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	59·9	50·0	17·5
0·429	61·5	51·6	18·5
1·414	64·8	55·3	21·0
2·520	67·9	58·6	23·0
3·959	71·1	62·3	26·0

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Nitrophenol und Anilin.a) Zusatz von Anilin zu *p*-Nitrophenol. α : Menge *p*-Nitrophenol: 8·973 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	113·0
1·531	85·4	79·6	96·5
3·536	71·7	62·9	73·0
5·942	60·2	50·3	42·0
10·223·	46·7	37·0	39·0
13·756	39·5	30·4	33·5
16·886	34·7	26·2	28·0
22·156	28·8	21·3	20·0
β : Menge <i>p</i> -Nitrophenol 9·772 g.			
0·000	100·0	100·0	113·0
0·827	92·2	88·8	104·0
2·523	79·5	72·2	86·5
3·652	73·0	64·4	75·0
4·433	68·9	59·7	67·0
4·855	66·8	57·4	61·0
5·823	62·5	52·8	49·0
7·655	54·8	44·8	42·0
8·928	52·3	42·3	42·0
11·510	45·9	36·2	38·5

b) Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Anilin.

Menge Anilin: 5·187 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 6·3
0·096	1·8	1·2	— 7·5
0·272	5·0	3·4	— 10·5
0·791	13·2	9·3	— 17·5
1·150	18·0	13·2	— 12·0
1·479	22·2	16·0	+ 4·0
2·189	29·7	22·1	+ 20·0

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zu *m*-Nitrophenol und Anilin.a) Zusatz von Anilin zu *m*-Nitrophenol.Menge *m*-Nitrophenol: 9·060 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	96·0
0·768	92·1	89·2	89·0
1·510	85·7	80·5	82·0
3·097	74·5	66·2	65·5
3·722	70·9	62·2	60·0
4·250	68·0	58·5	55·0
4·955	64·6	54·7	46·5
5·790	61·0	51·1	36·0
6·570	57·9	47·6	26·0
8·133	52·7	43·2	22·5
9·333	49·2	39·3	20·5
11·240	44·5	35·1	17·0
13·240	40·6	31·5	13·0
16·037	36·1	27·6	6·5

b) Zusatz von *m*-Nitrophenol zu Anilin.

Menge Anilin: 6·932 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 17·0	— 6·3
0·360	5·0	2·7	— 19·0	— 7·0
1·083	13·5	9·7	— 27·0	— 10·0

Aus den die Versuchsergebnisse veranschaulichenden Diagrammen ergibt sich, daß von den drei isomeren Nitro-

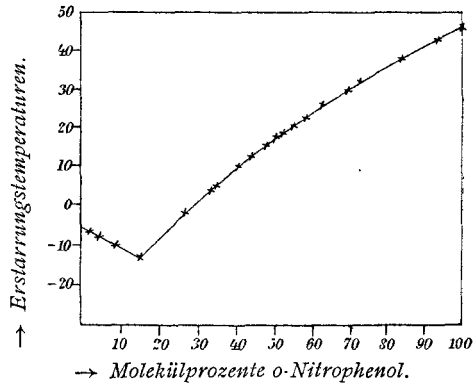


Fig. 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Nitrophenol und Anilin.

phenolen nur das *m*- und *p*-Nitrophenol mit Anilin zu Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis zusammentreten, denen

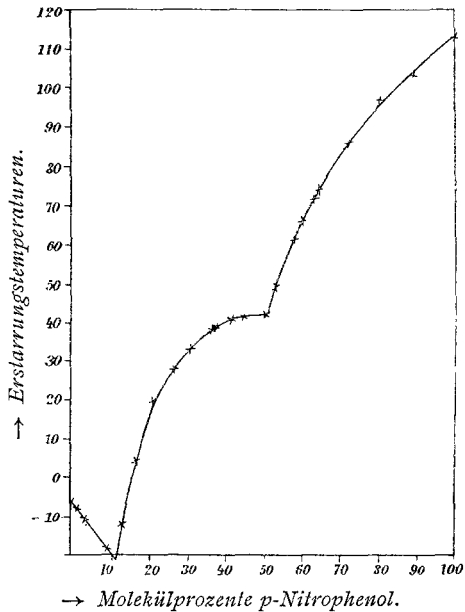


Fig. 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Nitrophenol und Anilin.

Schmelzpunkte von 22·5° und 42·0° zukommen. Das *o*-Nitrophenol hat, wie der Verlauf des Schmelzdiagrammes, zwei sich schnei-

dende annähernd Gerade, ergibt, diese Eigenschaft nicht. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Schlüsse aus dem Verlauf der Schmelzdiagramme wurden noch Kristallisationsversuche in Schmelzen, die etwa 25 Molekülprocente Anilin und je 75 Molekülprocente der drei isomeren Nitrophenole enthielten, vorgenommen. Es zeigte sich, daß im Falle des *o*-Nitrophenols aus

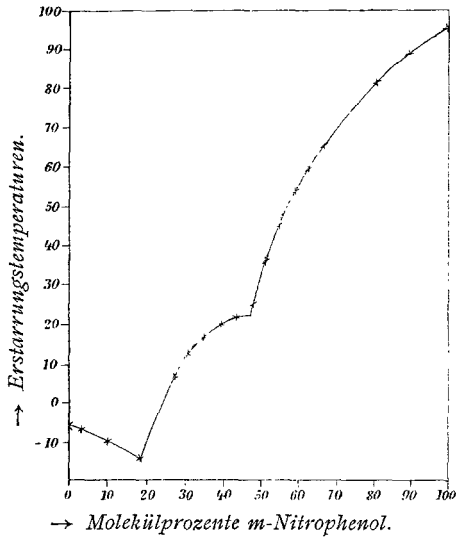


Fig. 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Nitrophenol und Anilin.

der Schmelze Kristalle von reinem *o*-Nitrophenol sich ausgeschieden, was also in Übereinstimmung mit dem Verlaufe des Schmelzdiagrammes darauf hindeutete, daß Anilin mit *o*-Nitrophenol keine Verbindung liefert. Hingegen schieden sich aus den genannten Schmelzen von *p*- und *m*-Nitrophenol und Anilin Kristalle vom Schmelzpunkt 40.0° beziehungsweise 21.0° aus, die die betreffenden Verbindungen von *p*- oder *m*-Nitrophenol mit Anilin darstellen.

Die Schmelzpunkte und die Zusammensetzung der eutektischen Punkte ergeben sich leicht aus den beistehenden Schmelzdiagrammen, weshalb hier wie im folgenden auf die ausführliche Mitteilung der Zusammensetzung und der Schmelzpunkte der eutektischen Punkte nicht näher eingegangen werden soll.

2. Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und Phenol sowie den drei isomeren Nitrophenolen.

Von Eckenroth¹ wurde Verbindung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Harnstoff beschrieben. Das beistehende Schmelzdiagramm, wie es nach den Versuchsergebnissen, die in Tabelle 4 mitgeteilt sind, sich ergibt, bestätigt

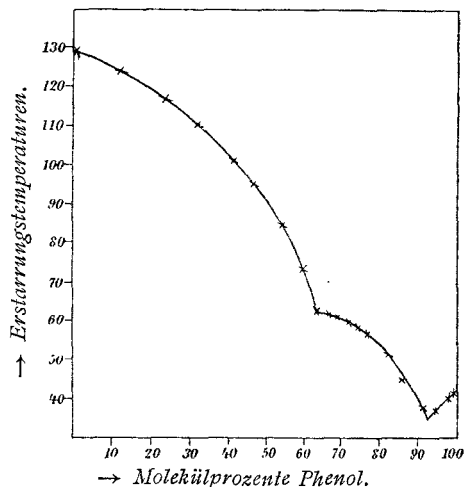


Fig. 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und Phenol.

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und Phenol.

a) Zusatz von Harnstoff zu Phenol.

Zusatz von Harnstoff	Gewichtsprozent Phenol	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
a) Menge Phenol: 6·768 g.			
0·000	100·0	100·0	41·0
0·634	91·5	87·3	43·0
1·475	82·2	74·7	58·0
2·107	76·2	67·2	60·5
3·002	69·3	59·0	73·0
3·833	63·9	53·1	85·0
5·001	57·4	46·3	95·0

¹ Jahresber. f. Chemie, 1886, p. 548.

Zusatz von Harnstoff	Gewichtsprocente Phenol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
β) Menge Phenol: 9.193 g.			
0.063	99.4	98.8	40.2
0.310	96.7	94.8	37.0
0.529	94.5	92.0	37.5
0.926	91.0	86.6	44.0
1.226	88.4	83.0	51.0
1.696	84.6	77.5	55.8
2.164	80.6	72.7	59.0
2.642	77.9	69.2	60.0
3.296	76.5	64.0	62.0
3.969	69.6	53.3	72.0

b) Zusatz von Phenol zu Harnstoff.

Menge Harnstoff: 7.915 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprocente Phenol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
0.000	0.0	0.0	129.0
1.568	16.5	11.2	122.8
3.721	32.1	23.2	116.5
5.619	41.6	31.3	110.0
8.488	51.8	40.7	101.5
11.126	58.1	46.4	95.0
14.649	64.8	54.0	84.0
24.258	75.5	66.3	61.0

diese Beobachtung. Wie es die Theorie im Falle der Existenz einer Verbindung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Harnstoff fordert, erhalten wir im Schmelzdiagramm ein Maximum bei einer Zusammensetzung von 66.6% Molekülprozenten Phenol vom Schmelzpunkt 61.0°. Von den drei Nitrophenolen gibt nur die *m*- und *p*-Nitroverbindung mit Harnstoff Verbindungen, und zwar in äquimolekularem Verhältnis, wie sich aus der Lage der Maxima im Schmelzdiagramm bei je

50 Molekülprozenten der Komponenten ergibt. Die Maxima der Schmelzdiagramme haben Schmelzpunkte von 80.5° und 116° . Es sind dies die Schmelzpunkte der betreffenden Verbindung.

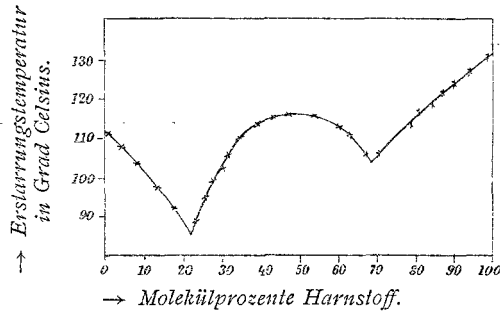


Fig. 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *p*-Nitrophenol.

Was die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen *o*-Nitrophenol und Harnstoff anlangt, zeigte sich, daß diese beiden Stoffe nicht nur keine Verbindung eingehen, sondern nur

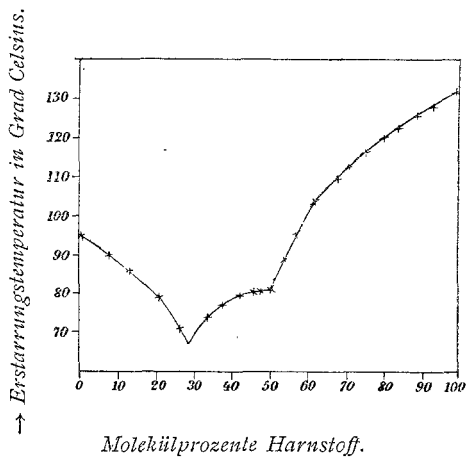


Fig. 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *m*-Nitrophenol.

begrenzt mischbar sind. Diese beiden Stoffe haben also ein ganz besonders geringes Affinitätsvermögen, wenn wir bedenken, daß wir in der gegenseitigen Löslichkeit zweier Stoffe eine Affinitätsäußerung sehen müssen. Die Versuchsergebnisse gibt Tabelle 7 wieder:

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *m*-Nitrophenol.a) Zusatz von *m*-Nitrophenol zu Harnstoff.

Menge Harnstoff: 8·0 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente Harnstoff	Molekülprocente Harnstoff	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	132·0
0·430	94·9	97·7	129·8
1·220	86·8	93·3	127·0
2·173	78·7	89·8	125·0
3·335	70·5	84·6	122·0
4·372	63·2	80·4	120·0
5·963	57·2	75·8	116·0
7·439	51·8	71·4	112·0
8·583	48·3	68·1	108·5

b) Zusatz von Harnstoff zu *m*-Nitrophenol.Menge *m*-Nitrophenol: 8·000 g.

Zusatz von Harnstoff	Gewichtprocente Harnstoff	Molekülprocente Harnstoff	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	95·0
0·319	3·8	8·4	89·5
0·546	6·4	13·7	85·5
0·803	8·8	20·2	79·5
1·267	13·7	26·9	71·0
1·798	18·4	34·3	74·0
2·069	20·8	37·9	77·0
2·549	24·5	42·9	80·0
2·665	27·3	46·5	80·5
3·289	29·2	48·4	80·5
3·607	31·0	50·9	80·5
4·069	33·9	54·3	88·0
4·623	36·5	57·3	95·0
5·513	40·8	61·6	103·0
7·391	48·0	68·0	111·0

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *p*-Nitrophenol.a) Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Harnstoff.

Menge Harnstoff: 10·036 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente Harnstoff	Molekülprocente Harnstoff	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	131·5
0·342	96·7	98·7	130·0
1·196	89·3	94·7	127·0
2·571	79·6	90·1	123·8
3·320	75·1	87·4	122·0
4·478	69·2	84·0	119·0
5·313	65·4	80·7	117·0
7·773	56·4	78·9	114·0
8·149	55·2	77·5	106·0

b) Zusatz von Harnstoff zu *p*-Nitrophenol.Menge *p*-Nitrophenol: 9·995 g.

Zusatz von Harnstoff	Gewichtsprocente Harnstoff	Molekülprocente Harnstoff	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	111·8
0·149	1·4	3·1	108·0
0·375	3·6	8·0	104·0
0·639	6·0	13·0	98·0
0·929	8·5	17·3	92·5
1·272	11·3	22·8	89·5
1·663	14·3	27·9	99·0
1·778	15·8	30·3	102·0
2·017	16·7	31·7	106·5
2·318	18·7	34·7	110·0
2·722	21·4	38·7	113·5
3·297	24·8	43·3	115·0
3·806	27·6	46·8	116·0
5·036	33·5	54·0	116·0
6·490	39·4	60·0	113·5

Tabelle 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Nitrophenol und Harnstoff.*a) Zusatz *o*-Nitrophenol zu Harnstoff.*

Menge Harnstoff: 10·062 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente Harnstoff	Molekülprocente Harnstoff	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	131·5
0·712	97·8	99·2	128·0
1·403	87·7	98·6	126·0
2·874	77·7	89·1	125·0
3·665	73·3	86·5	124·7
4·296	70·1	84·5	124·5
5·366	65·2	81·7	124·5
6·449	60·9	74·6	124·5
9·791	55·9	74·4	124·5
9·939	50·3	70·3	124·8

*b) Zusatz Harnstoff zu *o*-Nitrophenol.*Menge *o*-Nitrophenol: 10·055 g.

Zusatz von Harnstoff	Gewichtsprocente Harnstoff	Molekülprocente Harnstoff	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	45·0
0·221	2·2	4·9	124·0
1·963	18·3	34·1	126·0
4·273	29·8	49·3	126·0
6·970	40·9	61·3	126·0
9·703	49·1	69·0	126·0
Mischung: <i>o</i> -Nitrophenol 10·0 g + Harnstoff 0·095 g.			
—	1·0	2·4	93·5

Wie aus beigefügtem Diagramm ersichtlich, sind in 98·5 Molekülprozenten Harnstoff nur zirka 1·5 Molekülprozent *o*-Nitrophenol und in 97 Molekülprozenten *o*-Nitrophenol nur 3·0 Molekülprozent Harnstoff löslich. Alle übrigen Mischungen weisen zwei flüssige Phasen, gesättigte Lösung von Harnstoff in *o*-Nitrophenol und gesättigte Lösung von *o*-Nitrophenol in Harnstoff auf, aus deren ersterer sich bei der konstanten Temperatur von rund 125° Kristalle von Harnstoff ausscheiden, indem die Menge der zweiten Phase bei erneutem Harnstoff-

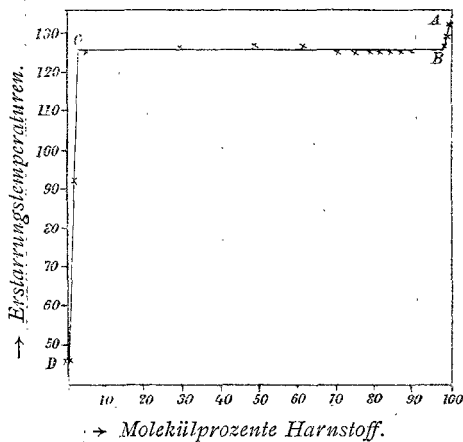


Fig. 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Nitrophenol und Harnstoff.

zusatz immer mehr abnimmt. Die Theorie würde zwischen einer Zusammensetzung von 0 und 2·4 Molekülprozenten Harnstoff einen eutektischen Punkt fordern. Derselbe liegt in seiner Zusammensetzung, wie sich extrapolatorisch schätzen läßt, so nahe reinem *o*-Nitrophenol, daß seine experimentelle Festlegung allzu große Schwierigkeiten bietet.

3. Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und den verschiedenen isomeren Dinitrobenzolen.

Von den drei isomeren Dinitrobenzolen hat der eine von uns früher die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Naphthalin und *m*-Dinitrobenzol¹ studiert und gefunden, daß diese beiden

¹ Diese Sitzungsber., Bd. 113, Abt. IIb., Juli 1904.

Stoffe in äquimolekularem Verhältnis eine Verbindung liefern. Es handelte sich nun darum, die beiden anderen Dinitrobenzole auf ihre Additionsfähigkeit zu prüfen. Während das *o*-Dinitrobenzol im Handel leicht zu haben ist und nach dem Umkristallisieren zu den Versuchen ohne weiteres zu verwenden war, wurde das *p*-Dinitrobenzol von uns eigens hergestellt. Es erwies sich am besten, dasselbe durch Behandeln von Chinondioxim mit konzentrierter Salpetersäure zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde von je 100 g Hydrochinon eine kalt gesättigte Lösung hergestellt und dieselbe mit einer konzentrierten Lösung von 200 g Hydroxylaminchlorhydrat und 50 g Salzsäure versetzt. Aus der bei 24 stündigem Stehen abgeschiedenen dunkelbraunen Reaktionsmasse konnte das Chinondioxim durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser in Form gelben kristallinischen Pulvers gewonnen werden. Dieses reine Chinondioxim wurde nun ganz allmählich in die etwa sechs- bis achtfache Menge eisgekühlter, rauchender Salpetersäure (1.52) eingetragen. Nach 24stündigem Stehen wurde kurz erwärmt und das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen. Die sich so ausscheidenden rotgelben Flocken wurden aus Alkohol ein- bis zweimal umkristallisiert und hatten dann einen konstanten Schmelzpunkt von 171°. Betont sei, daß das Chinondioxim gereinigt der Oxydationswirkung der Salpetersäure unterworfen werden muß. Verwendet man ein unreines Produkt, dann tritt beim Eintragen in Salpetersäure leicht Feuererscheinung auf und das mit Wasser gefällte Produkt ist eine ölige Schmiere, aus der nur unter großen Schwierigkeiten und in geringen Mengen *o*-Dinitrobenzol gewonnen werden kann.

Mit diesem so gewonnenen *p*-Dinitrobenzol und dem gereinigten, von Kahlbaum bezogenen *o*-Dinitrobenzol einerseits, Naphthalin andererseits nahmen wir Schmelzkurven in bekannter Weise auf. Die Versuchsergebnisse geben bestehende Tabellen 8 und 9 und Diagramm Fig. 9 wieder.

Der Verlauf der beiden Schmelzkurven zeigt, daß das *p*-Dinitrobenzol ebenso wie die Metaverbindung mit Naphthalin in äquimolekularem Verhältnis eine Verbindung liefert, was zwischen *o*-Dinitrobenzol und Naphthalin nicht statthat.

Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Dinitrobenzol und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu *o*-Dinitrobenzol.

Menge Naphthalin: 7·000 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Molekülprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	116·0
0·460	93·8	92·1	112·0
0·925	88·3	85·1	108·0
1·330	84·0	81·9	105·0
1·828	79·3	74·5	101·5
2·375	74·6	69·1	97·0
3·132	69·1	63·0	92·5
3·862	64·5	58·1	89·0
5·043	59·5	52·8	84·0
6·164	53·2	45·9	79·0
7·600	47·9	41·2	74·5
9·456	42·5	36·1	68·0
10·993	39·0	32·7	64·0
12·890	35·2	29·3	63·5
14·115	33·2	27·5	63·5

b) Zusatz von *o*-Dinitrobenzol zu Naphthalin.

Menge Naphtalin: 7·000 g.

Zusatz von	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Molekülprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·786	10·1	7·9	76·0
1·343	16·1	12·7	73·5
2·052	22·3	18·0	71·0
3·014	30·1	24·9	66·5
3·592	33·9	28·1	64·0
4·412	38·7	32·5	62·5
4·799	40·5	34·1	65·5
5·174	42·5	36·0	68·0

Tabelle 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Naphthalin.a) Zusatz von *p*-Dinitrobenzol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 5·0 g.

Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Naphthalin	Molekülprocente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	10·0	80·0
0·179	96·5	97·3	79·0
0·486	91·1	93·0	76·5
1·230	80·2	85·5	95·0
1·510	76·8	81·3	98·8
1·912	72·3	77·5	105·3
2·376	67·8	73·5	109·5
2·939	63·0	69·1	113·5
3·769	57·0	63·5	116·0
4·646	51·8	58·5	116·5

b) Zusatz von Naphthalin zu *p*-Dinitrobenzol.

Menge Dinitrobenzol: 4·5 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprocente Naphthalin	Molekülprocente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	170·5
0·529	10·5	13·4	161·0
1·420	24·0	29·3	150·0
3·068	40·5	47·3	130·0
4·171	48·1	54·9	117·5
5·131	53·3	60·0	116·5

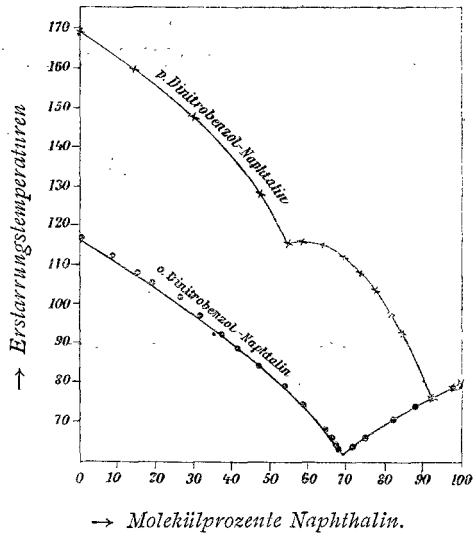


Fig. 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *p*- und *o*-Dinitrobenzol.

4. Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und den drei isomeren Nitranilinen.

Es war von einem gewissen Interesse, zu sehen, ob die Additionsfähigkeit von Anilin Phenol gegenüber beim Eintritt der Nitrogruppe an irgend einer Stelle gewahrt bleibt. Die aufgenommenen Schmelzkurven, die sich aus folgenden, in beistehenden Tabellen verzeichneten Schmelzpunktsbestimmungen konstruieren lassen, ergaben ein negatives Resultat (Tabelle 10, 11, 12 und Fig. 9).

Wie aus dem Verlaufe der Schmelzkurven ersichtlich ist, gibt keines der drei isomeren Nitraniline mit Phenol eine additionelle Verbindung.

Tabelle 10.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Nitranilin und Phenol.a) Zusatz von Phenol zu *m*-Nitranilin.Menge *m*-Nitranilin: 9·592 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitranilin	Molekülprocente <i>m</i> -Nitranilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	111·0
0·424	95·7	93·8	108·5
0·876	91·6	88·2	105·3
1·720	84·8	79·3	100·0
2·521	79·2	72·1	96·0
3·475	73·4	65·3	91·3
4·590	67·6	58·7	86·0
5·840	62·2	52·9	81·0
7·023	57·8	48·3	77·5
8·633	52·6	43·1	72·4
10·415	47·9	38·5	67·2

b) Zusatz von *m*-Nitranilin zu Phenol.

Menge Phenol: 8·575 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitranilin	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitranilin	Molekülprocente <i>m</i> -Nitranilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	40·5
0·355	4·0	2·7	38·5
1·368	13·8	10·1	33·0
2·365	21·6	15·7	28·8
3·581	29·5	22·1	41·0
4·461	34·2	26·2	49·8
5·143	37·5	29·0	55·0
6·093	41·5	32·6	59·3
6·856	44·4	35·2	63·5
7·786	47·6	38·3	66·5
8·754	50·5	41·0	69·8

Tabelle 11.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Nitranilin und Phenol.*a*) Zusatz von Phenol zu *o*-Nitranilin.Menge *o*-Nitranilin: 8·000 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitranilin	Molekülprocente <i>o</i> -Nitranilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	68·0
0·965	89·2	85·5	58·0
1·718	82·3	75·9	51·0
2·572	75·7	67·9	46·5
3·540	69·3	60·6	40·0
4·883	62·1	52·8	33·5
6·060	56·9	47·3	28·0
7·910	51·5	42·0	18·8

b) Zusatz von *o*-Nitranilin zu Phenol.

Menge Phenol: 7·881 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitranilin	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitranilin	Molekülprocente <i>o</i> -Nitranilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	40·5
0·192	2·4	1·6	39·0
0·576	7·8	5·6	36·0
1·381	14·9	10·7	32·0
2·254	22·3	16·3	28·0
3·148	28·5	21·6	22·5
4·267	35·2	27·0	17·0
5·270	40·1	31·3	13·0
6·494	45·1	35·9	11·0
7·976	50·3	40·8	18·3

Tabelle 12.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und *p*-Nitranilin.a) Zusatz von Phenol zu *p*-Nitranilin.Menge *p*-Nitranilin: 8·415 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitranilin	Molekülprocente <i>p</i> -Nitranilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	147·5
0·874	90·6	86·7	139·0
2·244	78·9	71·7	126·5
3·993	69·4	60·8	115·8
5·335	61·2	51·8	108·5
6·411	56·7	47·1	103·5
8·757	49·0	39·6	93·0
10·917	43·5	34·4	85·0

b) Zusatz von *p*-Nitranilin zu Phenol.

Menge Phenol: 8·175 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitranilin	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitranilin	Molekülprocente <i>p</i> -Nitranilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	40·5
0·498	5·7	3·5	37·0
1·122	12·1	8·3	34·0
1·822	18·2	13·4	38·5
2·454	23·1	16·9	49·5
2·920	26·3	19·9	55·8
3·733	31·4	23·8	66·0
4·697	36·5	28·0	72·0
5·949	42·1	33·1	81·8
7·576	48·1	38·7	91·5

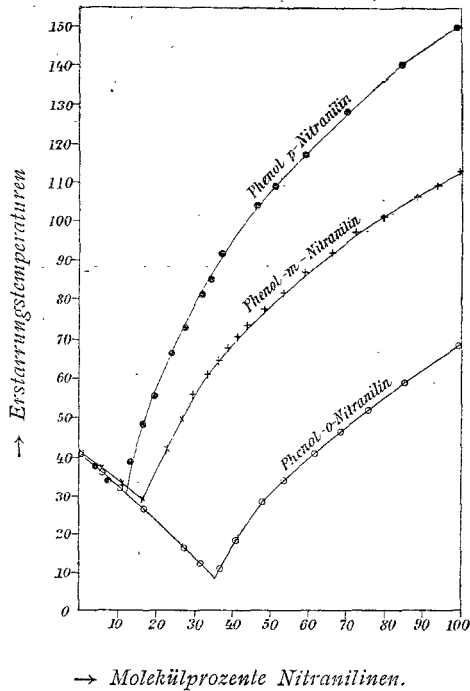


Fig. 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen Phenol und den drei isomeren Nitranilinen.

5. Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und den drei isomeren Nitrophenolen.

Ebenso wie der Eintritt der Nitrogruppen in das Anilin dessen Additionsfähigkeit zum Phenol aufhebt, hebt der Eintritt der Nitrogruppe in das Phenol dessen Additionsfähigkeit dem Trinitrophenol, der Pikrinsäure, gegenüber auf.

Wie aus dem beistehenden Versuchsmaterial, das die beistehende Figur veranschaulicht, zu ersehen ist, gibt keines der drei isomeren Nitrophenole mit Pikrinsäure irgend eine Verbindung (Tabelle 13, 14, 15 und Fig. 10).

Tabelle 13.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und *o*-Nitrophenol.a) Zusatz von Pikrinsäure zu *o*-Nitrophenol.Menge *o*-Nitrophenol: 8·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	45·5
0·648	92·7	95·4	43·0
1·059	88·3	92·6	41·5
1·958	80·4	87·1	39·0
2·968	72·9	81·6	36·0
3·908	67·2	77·1	34·5
4·690	63·1	73·8	40·0
5·360	59·9	71·1	45·5
6·410	55·5	67·3	52·5
7·414	51·9	64·0	57·3

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zu Pikrinsäure.

Menge Pikrinsäure: 8·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	120·0
1·205	13·1	19·9	105·5
1·935	19·5	28·5	97·5
3·139	26·5	37·7	87·3
4·420	35·4	47·4	79·0
6·273	43·9	56·3	69·0
9·491	54·2	66·1	55·3

Tabelle 14.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und *p*-Nitrophenol.*a) Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Pikrinsäure.*

Menge Pikrinsäure: 5·50 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Molekülprocente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	120·0
0·415	94·0	90·4	113·5
0·935	87·4	80·7	107·0
1·685	79·4	70·1	97·8
2·429	72·8	62·0	90·5
Mischung von 6·5 g Pikrinsäure + 2·429 g <i>p</i> -Nitrophenol			
0·000	72·8	62·0	90·5
0·420	69·5	58·1	87·0
0·956	65·7	53·7	83·0
1·344	63·3	51·2	81·5
1·914	60·6	47·7	79·0
2·414	57·3	44·9	81·0
3·584	52·0	37·9	84·7

*b) Zusatz von Pikrinsäure zu *p*-Nitrophenol.*Menge *p*-Nitrophenol: 6·50 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Molekülprocente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	113·0
0·218	3·3	2·0	112·0
0·977	13·1	8·4	107·0
1·721	20·9	13·7	103·0
2·691	29·3	20·1	98·0
4·210	39·3	28·2	92·5
5·116	44·1	32·4	89·8
6·503	50·0	37·8	85·5
7·387	53·2	40·8	83·4
7·694	54·2	41·8	82·8

Tabelle 15.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und *m*-Nitrophenol.a) Zusatz von Pikrinsäure zu *m*-Nitrophenol.Menge *m*-Nitrophenol: 6·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Molekülprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	94·5
0·821	88·0	92·4	91·3
1·945	75·5	83·6	86·3
3·367	64·0	74·5	81·0
4·079	59·5	70·7	79·0
5·235	53·4	65·3	76·5
6·944	46·4	58·8	72·8
9·147	39·6	51·9	76·5

b) Zusatz von *m*-Nitrophenol zu Pikrinsäure.

Menge Pikrinsäure: 6·500 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Molekülprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	120·0
0·340	5·0	7·9	114·5
0·872	11·8	18·1	106·0
1·495	18·7	27·5	99·5
2·313	26·3	37·0	91·5
3·565	35·5	47·6	81·5
4·583	41·3	53·7	74·3
5·175	44·4	56·9	71·0

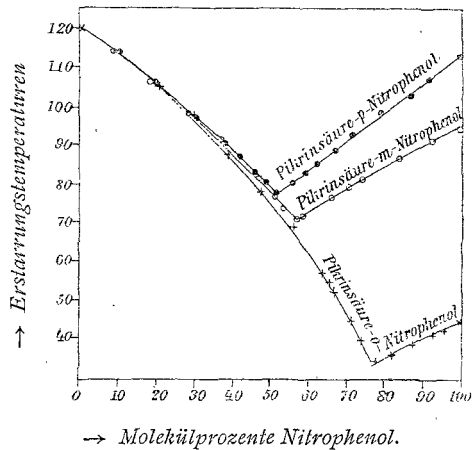


Fig. 10.

Lösungsgleichgewicht zwischen den drei isomeren Nitrophenolen und Pikrinsäure.

6. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Wie der eine von uns in der ersten Mitteilung berichtete, gibt das *m*-Dinitrobenzol mit Anilin eine Verbindung im äquimolekularen Verhältnis. Wie aus bestehenden Versuchsergebnissen zu erschließen ist, gibt weder das *o*- noch das *p*-Dinitrobenzol mit Anilin eine Verbindung. Das Schmelzdiagramm zwischen *p*-Dinitrobenzol und Anilin konnte zwar nicht ganz vollständig gegeben werden, allein im Falle des Auftretens einer Verbindung müßte der Knick oder das Maximum des Schmelzdiagramms in dem mitgeteilten Teil der Schmelzkurve auftreten. Da dies nicht statthat, kann kein Zweifel an der Nichtexistenz irgend einer Verbindung sein (Tabelle 16, 17 und Fig. 11).

Tabelle 16.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Dinitrobenzol und Anilin.a) Zusatz von Anilin zu *o*-Dinitrobenzol.Menge *o*-Dinitrobenzol: 7·000 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Molekülprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	116·5
0·570	92·5	82·9	108·0
2·167	76·4	64·2	92·0
2·899	70·7	57·0	86·0
3·895	64·3	50·0	79·0
4·829	59·2	44·5	73·0
6·230	53·0	38·4	66·0
7·575	48·0	33·9	60·5
9·500	42·4	29·0	54·0
11·377	38·1	25·4	48·5
13·238	34·6	22·7	43·5
15·240	31·5	20·3	40·0

b) Zusatz von *o*-Dinitrobenzol zu Anilin.

Menge Anilin: 8·335 g.

Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Molekülprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·213	2·5	1·4	— 6·5
0·543	6·1	3·5	— 8·5
0·807	8·9	5·1	— 6·0
1·289	13·4	7·9	+ 5·3
1·630	16·4	9·7	12·0
2·185	20·8	12·7	22·5
2·856	25·5	15·9	29·8
3·706	30·8	19·8	37·0
4·739	36·2	23·9	46·5

Tabelle 17.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Anilin.a) Zusatz von Anilin zu *p*-Dinitrobenzol.Mol. Mischungsmenge: *p*-Dinitrobenzol 3·000 g + Anilin 1·665 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente <i>p</i> -Dinitrobenzol	Molekülprocente <i>p</i> -Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	64·3	50·9	129·0
0·590	57·1	42·4	117·0
0·947	53·5	39·1	112·0
1·230	50·9	35·9	106·0
1·513	48·6	34·4	102·0
2·260	43·3	29·4	91·0
3·045	38·9	26·1	83·5
4·037	34·5	22·6	72·0
7·036	25·6	16·4	58·5
10·072	20·4	12·5	36·5
15·235	15·1	9·0	15·0

b) Zusatz von *p*-Dinitrobenzol zu Anilin.Mischung: 1·58 g Anilin + 2·37 g *p*-Dinitrobenzol.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente <i>p</i> -Dinitrobenzol	Molekülprocente <i>p</i> -Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	60·0	45·4	122·0
0·304	62·9	48·4	127·0
0·609	65·4	51·1	131·0
0·893	67·4	53·4	134·0
1·299	69·9	56·2	138·5
1·779	72·4	59·2	141·0
2·105	73·9	61·0	143·5

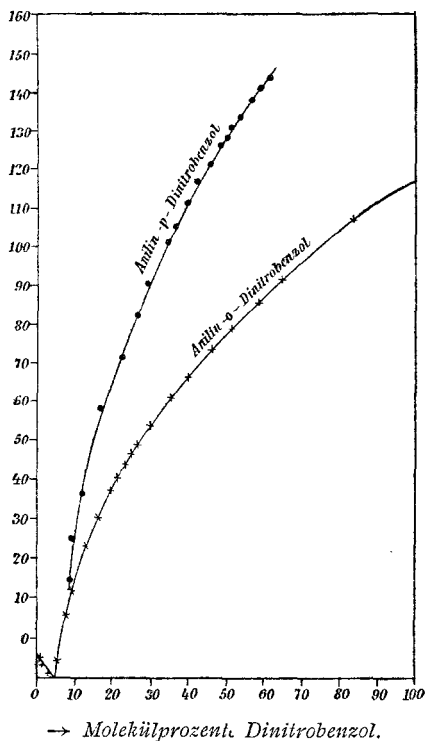


Fig. 11.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *p*- und *o*-Dinitrobenzol.

7. Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin oder Anilin und *m*- und *p*-Chlorbenzol.

Es war nun von einem gewissen Interesse, zu untersuchen, ob und in welchem Grade die Additionsfähigkeit geändert würde, wenn in den Dinitrobenzolen eine Nitrogruppe durch einen anderen negativen Substituenten ersetzt würde. In diesem Sinne wurde das Lösungsgleichgewicht zwischen den Chlornitrobenzolen und Naphthalin und Anilin untersucht. Von den drei Chlornitrobenzolen konnte jedoch nur die Meta- und die Paraverbindung zur Untersuchung gelangen, da die Orthoverbindung trotz vielseitiger Bemühungen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Versuchsergebnisse sind im folgenden mitgeteilt (Tabelle 18, 19 und Fig. 12; Tabelle 20, 21 und Fig. 13).

Tabelle 18.

Lösungsgleichgewicht zwischen Chlor-*p*-nitrobenzol und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Chlor-*p*-nitrobenzol.

Menge Chlor-*p*-Nitrobenzol: 6·5 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprocente Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Molekülprocente Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	81·5
0·307	95·5	94·0	79·0
1·049	86·1	82·1	71·0
1·708	79·2	69·9	61·0
3·114	67·6	59·6	53·0
3·672	63·9	57·0	49·5
4·562	58·8	51·6	48·8
6·615	49·5	42·3	46·5

b) Zusatz von Chlor-*p*-nitrobenzol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 7·000 g.

Zusatz von Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Gewichtsprocente Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Molekülprocente Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·558	7·4	5·6	76·5
1·501	17·1	13·9	71·0
2·936	29·6	24·0	63·0
4·523	39·2	32·6	56·0
6·095	46·6	39·6	49·0

Tabelle 19.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Chlornitrobenzol und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu *m*-Chlornitrobenzol.

Menge *m*-Chlornitrobenzol: 6·5 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozente <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Molekülprozente <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	43·5
0·264	96·0	94·8	41·3
0·893	87·9	84·4	37·3
1·791	78·4	73·1	31·0
2·681	70·8	64·5	23·0
3·598	64·3	57·4	31·5
3·836	62·9	55·9	33·5
4·415	59·5	52·4	38·0
5·359	54·8	47·6	42·5
6·325	50·6	43·4	46·5
7·775	45·5	38·5	51·5
9·219	41·3	34·5	55·0

b) Zusatz von *m*-Chlornitrobenzol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 6·5 g.

Zusatz von <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Gewichtsprozente <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Molekülprozente <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·5
0·305	4·5	3·4	79·0
0·957	12·8	9·9	75·0
1·594	17·8	13·9	70·5
2·228	25·5	20·4	67·0
2·855	30·5	25·7	63·5
3·495	35·0	28·7	60·0

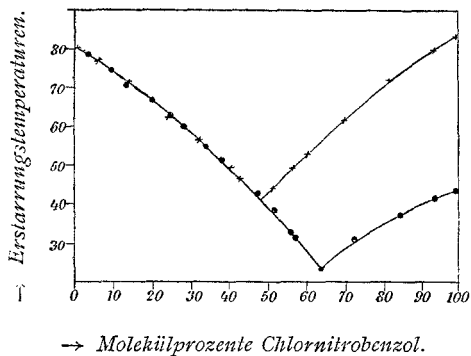


Fig. 12.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *m*- und *p*-Chlornitrobenzol.

Tabelle 20.

Lösungsgleichgewicht zwischen Chlor-*p*-nitrobenzol und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Chlor-*p*-nitrobenzol.

Menge Chlor-*p*-nitrobenzol: 7·0 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Molekülprozent Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	82·5
0·485	93·5	88·6	77·0
1·859	79·0	67·2	62·0
2·487	73·8	60·5	56·5
3·725	65·8	50·5	46·5
4·722	59·7	44·7	39·0
6·377	52·3	36·9	29·5
8·289	45·8	31·5	20·5

b) Zusatz von Chlor-*p*-nitrobenzol zu Anilin.

Menge Anilin: 6·440 g.

Zusatz von Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Gewichtsprocente Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Molekülprocente Chlor- <i>p</i> -nitrobenzol	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 17·0	— 6·3
1·183	15·5	9·1	— 27·0	— 10·0
1·770	21·5	13·0	— 34·0	— 12·6
3·133	32·7	20·9	— 0·7	— 2·5
4·329	40·1	26·7	+ 27·0	+ 10·0
5·677	44·8	31·4	+ 51·0	+ 19·0

Tabelle 21.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Chlornitrobenzol und Anilin.

a) Zusatz von Anilin.

Menge *m*-Chlornitrobenzol: 5·000 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Molekülprocente <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	43·0
0·350	93·5	88·6	39·5
1·032	82·0	72·0	32·0
1·628	75·4	62·5	27·0
2·268	68·8	54·6	23·0
2·916	63·2	48·9	19·5
4·107	54·9	39·8	13·0
4·997	50·0	35·2	9·0
6·143	44·9	30·7	6·0
7·090	41·4	27·7	3·0
8·540	36·1	23·9	— 1·0

b) Zusatz von *m*-Chlornitrobenzol.

Menge Anilin: 5·713 g.

Zusatz von <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Gewichtsprozent <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Molekülprozent <i>m</i> -Chlornitrobenzol	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 17·0	— 6·3
0·636	10·0	5·7	— 22·0	— 8·2
1·486	20·7	12·4	— 32·0	— 12·0
2·516	30·6	19·3	— 10·5	— 4·0
3·454	37·7	24·7	+ 1·0	+ 0·3

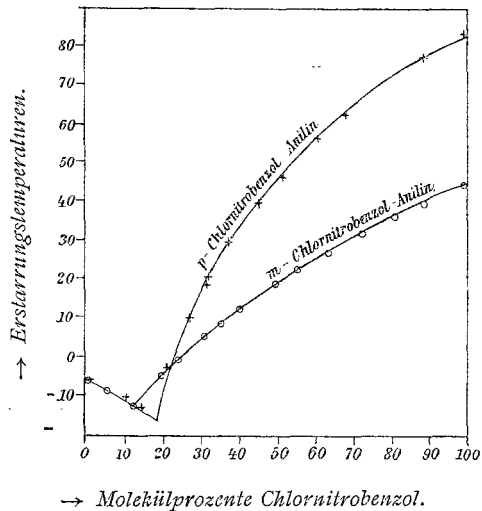


Fig. 13.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*- und *p*-Chlornitrobenzol.

Aus dem Verlaufe der abgebildeten Schmelzlinien ist ersichtlich, daß die untersuchten Chlornitrobenzole — nach Obigem dürfte für die *o*-Verbindung umso mehr das Gleiche gelten — weder mit Naphthalin noch mit Anilin additionelle Verbindungen liefern. Ersatz einer Nitrogruppe durch Chlor hebt also die Additionsfähigkeit der Dinitrobenzole auf.

8. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und den drei Dioxybenzolen.

Wie die beistehenden Versuchsergebnisse zeigen, gibt sowohl das *o*- als auch das *p*-Dioxybenzol, das Brenzkatechin wie das Hydrochinon mit Anilin additionelle Verbindungen (Tabelle 22, 23 und Fig. 14).

Während der Verlauf des Schmelzdiagramms zwischen Anilin und Brenzkatechin dafür spricht, daß diese beiden Stoffe in äquimolekularem Verhältnis zu einer Verbindung von einem Schmelzpunkt von 39° zusammentreten, zeigt das Schmelzdiagramm zwischen Anilin und Hydrochinon nicht wie die beiden erstgenannten Stoffe bei 50 Molekülprozenten, sondern bei 66·6 Molekülprozenten Anilin einen ausgezeichneten Punkt.

Tabelle 22.

Lösungsgleichgewicht zwischen Hydrochinon und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Hydrochinon.

Molek. Mischung: 4·611 g Anilin + 5·430 g Hydrochinon.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Anilin	Molekülprozente Anilin	Schmelzpunkt
0·000	45·8	50·0	126·0
0·642	49·2	53·4	121·0
3·956	61·2	65·1	95·0
9·012	71·5	74·8	88·5
13·112	76·5	79·5	87·5
Molek. Mischung: 4·61 g Anilin + 5·43 g Hydrochinon			
0·000	45·8	50·0	126·0
5·945	66·0	69·7	89·0
9·012	71·5	74·8	88·5
13·112	76·5	79·5	87·0

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente Anilin	Molekülprocente Anilin	Schmelzpunkt
Molek. Mischung: 4·305 g Anilin + 3·04 g Hydrochinon			
0·000	58·6	62·3	100·0
0·444	61·0	64·9	94·5
1·108	64·1	67·8	88·5
3·671	72·4	75·3	87·5
5·378	76·1	78·9	86·5
10·449	82·9	85·0	81·0

b) Zusatz von Hydrochinon zu Anilin.

Menge Anilin: 8·548 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gewichtsprocente Anilin	Molekülprocente Anilin	Schmelzpunkt
1·000	100·0	100·0	— 6·5
0·324	96·4	96·9	+ 54·5
0·453	94·9	95·7	63·0
0·693	92·5	93·6	68·5
0·918	90·3	91·6	73·5
1·226	87·5	89·3	76·5
1·656	83·8	85·9	81·0
2·486	79·3	81·9	85·0
3·551	70·6	73·9	88·0
4·551	65·2	68·9	88·5
Molek. Mischung: 5·73 g Anilin + 6·78 g Hydrochinon			
0·000	45·8	50·0	126·0
0·874	42·8	46·9	131·0
2·015	39·5	44·1	135·0
3·160	36·5	40·7	138·0
5·728	31·5	35·2	144·0

Tabelle 23.

Lösungsgleichgewicht zwischen Brenzkatechin und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Brenzkatechin.

Menge Brenzkatechin: 10·544 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente Anilin	Molekülprocente Anilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	105·0
0·820	7·2	8·4	100·0
2·298	17·9	20·5	91·5
3·698	26·0	29·4	82·5
4·906	31·8	35·5	74·0
6·071	36·7	40·9	68·0
7·817	42·6	46·7	56·0
10·030	48·8	53·0	39·0
13·080	55·4	59·5	37·0
17·192	62·0	66·0	32·0

b) Zusatz von Brenzkatechin zu Anilin.

Menge Anilin: 9·704 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gewichtsprocente Anilin	Molekülprocente Anilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	— 6·3
0·592	94·2	95·0	— 9·0
2·148	81·9	84·3	— 5·0
3·027	76·4	79·5	+ 4·8
3·715	72·3	75·5	+ 14·0
4·242	69·6	73·0	21·0
4·888	66·5	70·1	26·0
5·904	62·2	66·1	31·0
6·706	59·1	63·1	34·0
7·944	55·0	59·1	37·0

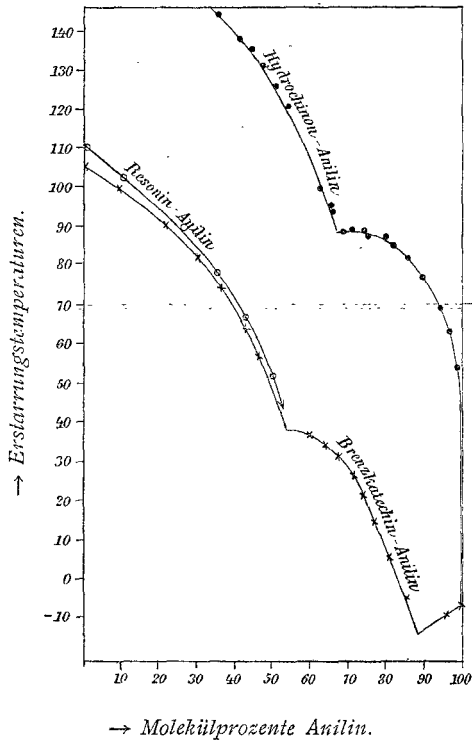


Fig. 14.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und den drei Dioxybenzolen.

Es spricht dies also dafür, daß 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Hydrochinon zu einer Verbindung zusammen-treten.

Was das *m*-Dioxybenzol, das Resorcin, anlangt, so konnte ein Schmelzdiagramm zwischen diesem und Anilin vollständigerweise nicht gegeben werden. Eine Schmelze von 50 Molekülprozenten Anilin und 50 Molekülprozenten Brenzkatechin konnte trotz Impfens mit Kristallen von Brenzkatechin bei weiterem Zusatz von Anilin nicht zum Erstarren gebracht werden. Das Gleiche war der Fall beim Zusatz von Brenzkatechin zu einer Schmelze der Zusammensetzung von 11·3 Molekülprozenten Brenzkatechin und 88·7 Molekülprozenten Anilin. Auch hier wirkte Impfen von Anilinkristallen nicht.

Der Umstand, daß diese genannten Kristallkeime unwirksam waren, läßt schließen, daß Mischungen von einer Zusammensetzung von 50 bis 88·7 Molekülprozenten Anilin beim Abkühlen weder Brenzkatechin noch Anilin, sondern eine neue Phase, also Kristalle einer Verbindung von Resorcin und Anilin ausscheiden, auf deren unterkühlten Schmelzfluß Kristalle der Einzelkomponenten wirkungslos sind.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß also alle drei isomeren Dioxybenzole mit Anilin additionelle Verbindungen liefern. Jedenfalls wird es aber zur Sicherstellung dieser Frage wünschenswert sein, die Existenz einer Verbindung Resorcin-Anilin mittels anderer Methoden einwandfrei nachzuweisen.

Tabelle 24.

Lösungsgleichgewicht zwischen Resorcin und Anilin.*a) Zusatz von Anilin zu Resorcin.*

Menge Resorcin: 8·689 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Resorcin	Molekülprozente Resorcin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	110·0
1·073	91·1	89·6	102·0
2·606	76·9	73·8	89·5
4·008	68·4	64·7	77·5
5·648	61·0	56·8	65·0
7·266	54·5	50·3	50·0

Bei weiterem Zusatz von Anilin war kein Erstarren mehr zu beobachten.

b) Zusatz von Resorcin zu Anilin.

Menge Anilin: 5·492 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gewichtsprozente Brenzkatechin	Molekülprozente Brenzkatechin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 6·0
0·830	13·1	11·3	kein Erstarren

9. Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und verschiedenen Dinitrotoluolen.

α) Wie der eine von uns in der ersten Mitteilung berichtete, gibt das 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit Naphthalin in äquimolekularem Verhältnis eine Verbindung.

β) Das 1, 2, 6-Dinitrotoluol ist im Handel zu beziehen und wurde durch Umkrystallisieren gereinigt, bis es konstanten Schmelzpunkt hatte. Das aufgenommene Schmelzdiagramm zeigte, daß dieses Dinitrotoluol mit Naphthalin keine Verbindung liefert. Das Diagramm stellt zwei sich schneidende, leicht gekrümmte Gerade ohne irgend welchem Maximum oder Knick dar (Tabelle 25, Fig. 15).

Tabelle 25.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 2, 6-) und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 8·000 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·1	100·0	62·0
0·581	93·2	90·6	57·0
1·387	85·2	80·1	51·0
2·324	77·5	70·3	42·5
3·872	70·3	62·5	37·8
4·056	66·3	58·1	35·0
5·137	60·9	52·3	41·5
5·795	58·0	49·2	44·5
6·327	55·8	47·0	46·5
6·825	53·9	45·2	47·5
7·317	52·2	43·5	49·8
7·851	50·5	41·8	51·5
8·619	48·1	39·4	53·8

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin : 8·000 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·643	7·4	5·3	77·0
1·693	17·4	12·9	72·0
2·980	27·3	21·3	67·5
4·263	34·9	27·4	62·3
5·415	40·3	32·2	59·0
7·015	46·6	38·0	54·0
8·533	51·5	42·8	48·8

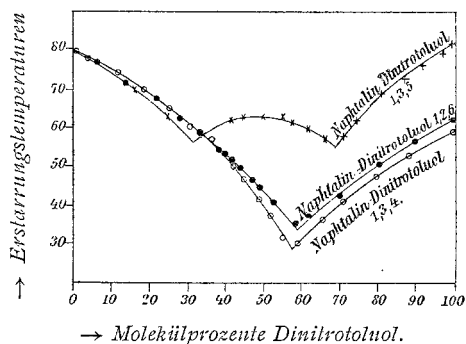


Fig. 15.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und den drei isomeren Dinitrotoluolen.

γ) Das Gleiche ist der Fall zwischen Naphthalin und dem 1, 3, 4-Dinitrotoluol, wie aus den mitgeteilten Versuchsdaten (Tabelle 26) zu ersehen ist. Das verwendete 1, 3, 4-Dinitrotoluol wurde selbst hergestellt nach der Vorschrift von Beilstein.¹

Zu diesem Zwecke wurden je 100 g käufliches *m*-Nitrotoluol langsam in ein Gemisch von 75 g Salpetersäure (spez.

¹ Beilstein, Handb. der organ. Chemie, Bd. II, p. 93, 3. Aufl., 1896.

Tabelle 26.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 4) und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 7·000 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	59·0
0·732	90·5	88·6	52·5
1·265	84·7	79·5	47·0
1·964	78·1	71·5	41·0
2·544	73·4	65·9	36·5
3·320	67·8	59·6	31·0
3·905	64·1	55·5	32·5
4·652	60·1	51·4	38·0
5·306	56·9	48·1	42·0
6·034	53·7	44·9	46·5
6·971	50·1	41·4	50·0
8·969	43·6	35·2	56·5

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 7·0 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·3
0·380	5·2	3·8	78·5
1·278	15·5	11·7	74·5
2·307	24·8	18·8	70·5
3·307	32·1	24·9	65·0
4·344	38·3	30·4	60·5
4·882	41·1	32·8	59·0

Gew. 1·5) und 150 g konzentrierter Schwefelsäure unter stetem Schütteln eingetragen und dann längere Zeit bei einer Temperatur von zirka 90° unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß die Temperatur der Reaktionsmasse 95° niemals überstieg. Schließlich wurde das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser eingegossen und die sich abscheidende ölige Masse der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem Rückstand kristallisierte nach einiger Zeit das 1, 3, 4-Dinitrotoluol in Form seidenglänzender Nadeln aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol konnte das Dinitrotoluol nun gereinigt werden, bis es konstanten Schmelzpunkt von 60° hatte.¹

δ) Unter den genannten drei Dinitrotoluolen war nur noch das 1, 3, 5 Dinitrotoluol in halbwegs größerem Maßstabe herzustellen.

Nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg² wurde das im Handel erhältliche *p*-Acettoluid durch Eintragen in die zirka vierfache Menge in Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlte Salpetersäure (49° B.) nitriert. Das Dinitroacettoluid wurde durch Eiswasser ausgefällt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es hatte in Übereinstimmung mit den Literaturangaben den Schmelzpunkt 190°. Nun wurde das Dinitroacettoluid durch einviertelstündiges Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge verseift und das gebildete Dinitro-*p*-toluidin mit Wasser ausgefällt und die ausgeschiedenen Flocken aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Sie hatten einen Schmelzpunkt von 166°. Bemerkenswert sei, daß hier immer ein schwefelkohlenstoffunlöslicher Teil zurückbleibt, der unverseiftes Dinitro-*p*-acettoluid ist. Es dürfte dies daher rühren, daß die Verseifung zu einem Gleichgewichtszustande führt. In diesem so gewonnenen Dinitrotoluidin wurde nach Staedel³ die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, indem in die alkoholische Suspension des genannten Dinitrotoluidins festes Nitrosylsulfat eingetragen wurde. Nachdem die Reaktionsmasse so lange erhitzt worden war, bis klare

¹ Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, Bd. II, p. 93, 3. Aufl., 1896.

² Ann. Chem. Pharm. 158, 217.

³ Ann. Chem. Pharm. 217, 187.

Lösung eingetreten war, wurde erkalten gelassen, Wasser hinzugefügt und das sich ausscheidende 1,3,5-Dinitrotoluol durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt, bis es den konstanten Schmelzpunkt 80° besaß. In der Literatur ist der Schmelzpunkt etwas höher, 87 bis 92° , angegeben. Dies rührt daher, daß etwas unzersetztes Dinitrotoluidin mitkristallisiert, wodurch der Schmelzpunkt erhöht wird, wie wir dies an einzelnen Fraktionen auch beobachten konnten. Ein unreines Produkt vom Schmelzpunkte 92° konnte durch Umkristallisieren mit heißem Wasser zerlegt werden in einen sich aus Wasser ausscheidenden hellgelben Anteil vom konstanten Schmelzpunkt von 80° , reines Dinitrotoluol, und einen in Wasser nur schwer löslichen orangefarbenen Rückstand, der den Schmelzpunkt 166° besaß, also unzersetztes Dinitrotoluidin war.

Mit diesem so gewonnenen Dinitrotoluol wurden die Gleichgewichtsverhältnisse desselben mit Naphthalin studiert.

Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

Tabelle 27.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 5-) und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 4.5 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0.000	100.0	100.0	80.0
0.590	88.4	84.4	69.7
1.044	81.1	75.1	63.8
1.568	74.2	66.9	58.8
2.221	66.9	58.6	61.8
2.600	63.4	54.9	62.5
3.150	58.8	50.1	63.2
3.769	54.4	45.6	62.8
4.283	51.2	42.4	61.5
5.041	47.2	38.6	60.0
6.100	42.4	34.1	56.5
0.999	39.1	31.1	56.0
7.751	36.8	29.1	58.8
9.118	33.1	25.8	61.7

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 6·000 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·3
0·157	4·0	2·8	79·0
0·687	11·6	8·4	76·5
1·222	18·1	13·5	73·0
1·919	25·3	19·2	68·5
2·211	28·0	21·5	66·5

Wie aus der in Fig. 15 mitgeteilten Schmelzlinie zu sehen ist, liefert das 1, 3, 5-Dinitrotoluol mit Naphthalin in äquimolekularem Verhältnis eine Verbindung vom Schmelzpunkt 63·2°.

10. Lösungsgleichgewichte zwischen Anilin und den verschiedenen Dinitrotoluolen.

Die gleichen im vorigen Abschnitt beschriebenen vier Dinitrotoluole wurden bezüglich ihrer Gleichgewichtsverhältnisse Anilin gegenüber untersucht. Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Anilin und dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol hat der eine von uns in der ersten Mitteilung bereits berichtet und war zum Resultat gekommen, daß dieses Dinitrotoluol mit Anilin keine Verbindung liefert.

Die Lösungsgleichgewichte zwischen den übrigen drei untersuchten Dinitrotoluolen und Anilin geben nachstehende Tabellen (28, 29, 30) wieder.

Tabelle 28.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 2, 6-) und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 8·000 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Dinitrotoluol	Molekülprozent Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	62·0
1·699	82·5	70·7	41·8
2·809	74·1	59·4	35·5
3·907	67·2	51·2	29·5
5·090	61·2	44·6	25·0
6·168	56·6	39·9	21·0
7·205	52·6	36·2	18·0

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.

Menge Anilin: 7·24 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozent Dinitrotoluol	Molekülprozent Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·563	7·2	3·8	— 8·0
1·113	13·3	7·3	— 10·5
1·790	19·8	11·2	— 13·0
2·883	28·5	16·9	— 5·5
3·783	34·4	21·1	+ 0·5
4·503	38·3	24·1	5·5
5·446	42·9	27·7	9·0
6·693	48·0	32·0	14·0

Tabelle 29.
 Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 5-) und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 6·000 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	80·0
1·486	80·3	67·6	56·0
1·929	75·7	61·4	51·0
2·604	69·7	54·0	44·5
3·023	66·5	50·4	44·5
3·737	61·6	45·1	43·5
4·437	57·5	40·9	41·5
5·331	52·8	36·4	38·5
6·156	49·4	33·3	36·5
7·222	45·4	29·8	33·5
7·992	43·0	27·8	31·5
9·416	39·0	24·6	28·0

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.

Menge Anilin: 5·087 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 6·5
0·134	2·6	1·3	— 7·3
0·272	5·1	2·7	— 8·2
0·460	8·3	4·4	— 9·2
0·812	11·8	7·0	+ 2·0
1·070	17·4	9·7	+ 8·0
1·387	21·4	12·2	13·0
1·584	23·8	13·8	17·5

Tabelle 30.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 4-) und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 6·000 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	59·0
0·325	94·0	90·0	53·5
0·695	89·6	81·5	47·0
1·458	80·5	67·8	36·5
2·005	74·9	60·5	30·5
2·563	70·1	54·5	26·0
3·341	64·2	47·8	19·0
4·170	59·6	41·8	12·5
5·274	53·2	36·8	6·0
6·224	49·1	33·0	0·0

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.

Menge Anilin: 5·380 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Molekülprocente Dinitrotoluol	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 17·6	— 6·3
0·395	6·8	3·6	— 20·5	— 7·3
1·040	16·2	9·0	— 24·0	— 9·0
1·690	23·9	13·8	— 31·5	— 11·5
2·443	31·2	19·2	— 37·5	— 14·0
3·519	39·6	25·1	— 29·0	— 11·0
4·628	46·3	30·5	— 9·5	— 3·5

Die in Fig. 16 mitgeteilten Schmelzkurven zeigen, daß von allen hier untersuchten Dinitrotoluolen nur die 1, 3, 5-Ver-

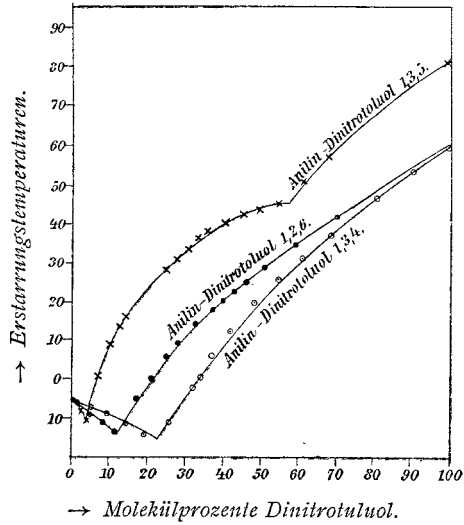


Fig. 16.

Lösungsgleichgewicht zwischen verschiedenen isomeren Dinitrotoluolen und Anilin.

bindung mit Anilin eine Verbindung liefert, und zwar im äquimolekularen Verhältnis vom Schmelzpunkt 44.5° .