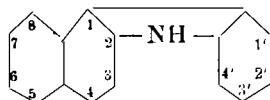


Was die Nomenklatur dieser Naphtocarbazole anbelangt, so adoptire ich hier die von Graebe<sup>1)</sup> gemachten Vorschläge über Namen und Stellungsbestimmung der Carbazole, welche einen Benzol- und einen Napthalinkern enthalten, wobei folgendes Schema in Anwendung kommt:



Der Darstellung des Phenazimidonaphthalins entsprechend, wurde das bisher nicht bekannte *p*-Tolylazimidonaphthalin (Schmp. 145°) dargestellt, das sich ebenfalls glatt in 1,2-Naphto-2'-Methylcarbazol (Schmp. 181°) verwandeln lässt.

Diese Untersuchung werden wir ausführlich ausarbeiten und seiner Zeit darüber berichten.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

**275. Fritz Ullmann: Ueber Schmelz- und Siede-Punkte der Chlorhydrate des Anilins, der Toluidine und der Xylidine.**

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Krüger.)

Gelegentlich einer Untersuchung über Umlagerung von Anhydroformaldehydverbindungen beobachtete ich, dass das salzaure *p*-Toluidin einen ganz scharfen Schmelzpunkt zeigt und unzersetzt siedet. Da in der Literatur nur der Schmelzpunkt des salzauren Anilins angegeben ist<sup>2)</sup>, und ich über Siedepunkte nichts finden konnte, so bestimmte ich obige Constanten von einer Reihe primärer, salzsaurer, aromatischer Aminbasen.

Es zeigte sich nun, dass alle untersuchten Chlorhydrate einen ganz scharfen Schmelz- und Siede-Punkt besitzen. Es ist ferner der Unterschied der Siedepunkte der salzsauren Salze der isomeren Toluidine und Xylidine bedeutend grösser, als der der freien Basen selbst. *o*- und *p*-Toluidin sieden fast bei derselben Temperatur 199.4 und 200°, während die Siedepunkte der Chlorhydrate bei 242.2° und 257.5° liegen. Bei den Xylidinen liegt das Verhältniss analog, auch hier beträgt die Differenz zwischen dem Siedepunkte des *m*- und *p*-Xylidins 1°, während sie bei den salzsauren Salzen 12° ist.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 3066.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **14**, 1083.

	Siedepunkt der freien Base bei 728 mm Druck	Schmelzpunkt der Chlorhydrate	Siedepunkt der Chlorhydrate	
			728 mm Druck	760 mm Druck
$C_6H_5 \cdot NH_2$	182°	198°	243°	245°
$o\text{-}C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\   \\ NH_2 \end{cases} 1 \begin{cases}   \\   \\   \end{cases} 2$	199.4°	214.5—215°	240.2°	242.2°
$m\text{-}C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\   \\ NH_2 \end{cases} 1 \begin{cases}   \\   \\   \end{cases} 3$	202.5°	228°	247.8°	249.8°
$p\text{-}C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\   \\ NH_2 \end{cases} 1 \begin{cases}   \\   \\   \end{cases} 4$	200°	243°	255.5°	257.5°
$\begin{cases} CH_3 \\   \\ o\text{-}C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\   \\ CH_3 \\   \\ NH_2 \end{cases} 1 \begin{cases}   \\   \\   \end{cases} 2 \end{cases} 3$	223.5°	254°	256°	258°
$\begin{cases} CH_3 \\   \\ m\text{-}C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\   \\ CH_3 \\   \\ NH_2 \end{cases} 1 \begin{cases}   \\   \\   \end{cases} 3 \end{cases} 4$	215.8—216°	235°	253.1°	255.1°
$\begin{cases} CH_3 \\   \\ p\text{-}C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\   \\ CH_3 \\   \\ CH_3 \end{cases} 1 \begin{cases}   \\   \\   \end{cases} 2 \end{cases} 4$	217.1°	228°	245.4°	247.4°
$\begin{cases} CH_3 \\   \\ a\text{-}o\text{-}C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\   \\ CH_3 \end{cases} 1 \begin{cases}   \\   \\   \end{cases} 2 \end{cases} 4$	224°	256°	264°	266°

Die Siedepunkte dieser salzsäuren Salze können mit Vortheil zur Charakterisirung sowie zur Beurtheilung der Reinheit der betreffenden Basen dienen, und zwar vor allem da, wo die Siedepunktsdifferenzen der freien Basen klein sind, und es sich darum handelt, geringe Mengen der einen oder der anderen Base einfach und rasch zu ermitteln.

Bekanntlich war es bis jetzt schwierig zu erkennen, ob dem Orthotoluidin etwas Paratoluidin beigemengt ist. Mit Hülfe der salzsäuren Salze indessen lässt sich leicht schon ein Gehalt von 2 pCt. nachweisen. Während nämlich reines salzsäures Orthotoluidin constant bei 242.2° (corr.) siedet, gehen die Chlorhydrate von

98 pCt. Orthotoluidin und 2 pCt. Paratoluidin bei 242.2—243.1°

96 » » » 4 » » » 242.2—243.8°

90 » » » 10 » » » 242.2—246.5°

über.

Zur Darstellung der salzsäuren Salze wurde die Base in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure das Chlorhydrat ausgefällt, welche Methode bei geringen Mengen am schnellsten zum Ziel führt. Nach der Destillation des salzsäuren Salzes wurde zur Controlle die Base daraus wieder in Freiheit gesetzt und abermals destillirt. Der Siedepunkt hatte sich aber bei

allen untersuchten Basen nicht geändert. Der Schmelzpunkt der salzsäuren Salze wurde sowohl mit dem krystallisirten als auch mit dem destillirten resp. sublimirten Producte bestimmt und in allen drei Fällen identisch gefunden.

Das angewandte Thermometer war mit Naphtalin, Salieylsäuremethylester und Phtalsäureanhydrid controllirt worden; die bei 728 mm Druck angegebenen Temperaturen entsprechen den Beobachtungen. Die für 760 mm Druck angegebenen Siedepunkte sind nach der Tabelle von Crafts<sup>1)</sup> berechnet.

Da die Chlorhydrate merkwürdiger Weise ganz constant sieden, und das übergegangene Product nach dem Erkalten gar keine Zersetzung zeigte, so habe ich vom salzsäuren Paratoluidin die Dampfdichte nach V. Meyer im Diphenylamin-dampf, also bei einer 52° höheren Temperatur als der Siedepunkt, bestimmt. Die Dichte betrug 2.5; demnach war das Chlorhydrat, das unzersetzt eine Dichte von 4.97 haben sollte, unter diesen Umständen vollständig dissociirt.

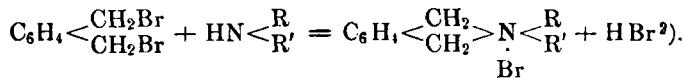
Genf, Universitätslaboratorium.

276. M. Scholtz: Ueber Xylylendiaminbasen und über ein elf-gliedriges Ringsystem.

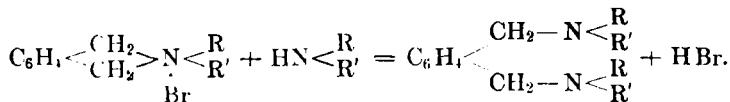
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In der kürzlich erschienenen Mittheilung über die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre, secundäre und tertiäre Amine theilte ich mit, dass aliphatische secundäre Amine mit *o*-Xylylenbromid zu Ammoniumbromiden zusammentreten:



Diese Ammoniumbromide setzen sich, wie ebenfalls an mehreren Beispielen gezeigt wurde, bei weiterer Einwirkung secundärer Basen nochmals mit diesen um, indem Abkömmlinge des Xylylendiamins entstehen:



Ich habe nun auch die Einwirkung von Ammoniak auf diese Ammoniumbromide bei erhöhter Temperatur untersucht und bin da-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 709.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 414.