

Eigenschaften. Schliesslich zeigen Formel I und II die Besonderheit, dass in ihnen der vierwerthige basische Sauerstoff mit drei Valenzen an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftet. Tertiär gebundener Sauerstoff ist ferner in allen Formeln, VI ausgenommen, enthalten.

Weitere Untersuchungen müssen ergeben, welche von diesen Formeln der Wirklichkeit am nächsten kommt.

Genf, 18. März 1906. Universitätslaboratorium.

191. P. Pfeiffer und J. Monath: Ueber Nitro-stilbene.

(Eingegangen am 26. März 1906.)

Im vorletzten Heft der diesjährigen Berichte beschreiben F. Sachs und S. Hilpert¹⁾ die Darstellung des 2-Nitrostilbens. Auch wir sind seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Nitrostilbene beschäftigt, und ist es uns ebenfalls gelungen, das 2-Nitrostilben darzustellen. Im Princip haben wir dieselbe Methode wie Sachs und Hilpert angewandt. Wir sind ausgegangen von dem von Thiele und Escales²⁾ beschriebenen 2.4-Dinitrostilben, haben dasselbe nach ihren Angaben zu dem 2.4-Nitroaminostilben reducirt und aus diesem Körper dann die Aminogruppe entfernt. Jedoch haben wir zum Unterschied von Sachs und Hilpert in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirt und dann durch Behandeln des Diazoniumchlorids mit einer alkalischen Zinnoxydullösung bei 0° den Mononitrokörper gewonnen. Seine Eigenschaften sind die von Sachs und Hilpert angegebenen.

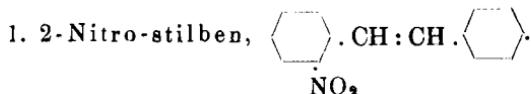
Der Angabe von Thiele, dass sich das 2.4-Dinitrotoluol mit Benzaldehyd condensiren lässt, können wir hinzufügen, dass auch das 2.6-Dinitrotoluol, also dasjenige Dinitrotoluol, bei dem die Nitrogruppen die Methylgruppe einschliessen, durch Condensation mit Benzaldehyd in ein Dinitrostilben übergeführt werden kann. Es tritt hier also keine sterische Hemmung ein. Das 2.6-Dinitro-stilben schmilzt bei 86°. Ebenso leicht lässt sich nach derselben Methode auch 2.4.6-Trinitro-stilben gewinnen, welches, wie wir bei einer Durchsicht der Genfer Dissertationen vor kurzem zufällig fanden, schon von M. Gschwind³⁾ unter Leitung von Ullmann dargestellt worden ist. Es unterscheidet sich nach unserem Befund dadurch charakteristisch von den übrigen, bisher bekannten Nitrostilbenen, dass es eine gut krystallisirte Verbindung mit Benzol eingeht. Dasselbe

¹⁾ Diese Berichte 39, 899 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2842 [1901].

³⁾ Dissertation, Genf 1904.

Verhalten zeigen bekanntlich auch das 2.4.6-Trinitrobenzol und sein Methyl-, Chlor-, Hydroxyl- und Amino-Substitutionsproducte.

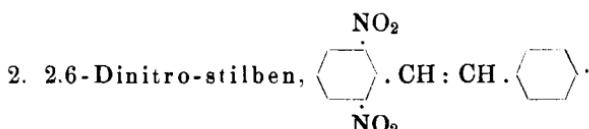
Ueber die weitere Untersuchung dieser und anderer Nitrostilbene wird demnächst berichtet werden.



5 g salzsaurer Nitroaminostilben werden in 35—40 ccm halbverdünnter Salzsäure suspendirt und unter Kühlung mit Eiswasser allmählich mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt, wobei man fortwährend umröhrt. Das schwer lösliche Diazoniumchlorid scheidet sich hierbei in dunkelbraunen Flocken ab, und nur ein kleiner Theil desselben geht in Lösung. Man filtrirt ab und wäscht mit halbverdünntem und dann mit absolutem Alkohol aus, um unangegriffenes Nitroaminostilben zu entfernen. Das Diazoniumchlorid verpufft bei 105—110°. Zum Ersatz des Diazoniumrestes durch ein Wasserstoffatom wird das Diazoniumchlorid in Alkohol suspendirt und unter starker Kühlung mit der berechneten Menge (1 Mol. zu 1 Mol.) alkalischer Zinnoxydullösung versetzt, die durch Lösen von 4.5 g Zinnchlorür in 10 ccm Wasser und Zusatz von soviel concentrirter Kalilauge, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, hergestellt wird. Es ist angezeigt, mit dem Zusatz der einzelnen Portionen der alkalischen Zinnoxydullösung jedesmal so lange zu warten, bis die ziemlich lebhafte Stickstoffentwicklung nachgelassen hat. Ist die Zinnlösung eingetragen, so lässt man das Ganze noch eine Stunde lang in der Kälte stehen, filtrirt dann den graugelben Niederschlag ab, suspendirt ihn in schwach saurem Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Abfiltriren wird der Rückstand mit Benzol und Thierkohle ausgekocht und die beim Verdunsten des Benzols hinterbleibende Masse schliesslich aus Alkohol umkristallisiert. Schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 78°. Ausbeute etwa 1.8 g.

0.1548 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1676 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 724 mm).

Ber. N 6.22. Gef. N 6.30, 6.35.

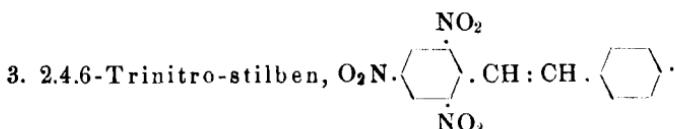


5 g 2.6-Dinitrotoluol werden mit 3.5 g Benzaldehyd in einem Körbchen zusammengebracht und dann 10 Tropfen käufliches Piperidin

hinzugefügt. Hierauf erwärmt man im Oelbade auf ca. 130°. Das Gemisch färbt sich momentan braun und beginnt, ein wenig zu schäumen. Nach zweistündigem Erhitzen ist der Process beendet. Man lässt in der Kälte erstarren, presst die Masse auf einer Thonplatte ab und krystallisiert den Rückstand mehrfach aus Benzol um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 86°.

0.3144 g Sbst.: 32 ccm N (21.5°, 725 mm).

Ber. N 10.77. Gef. N 11.1.



10 g 2.4.6-Trinitrotoluol und 4.8 g Benzaldehyd werden in einem Kölbchen mit 10—15 Tropfen Piperidin versetzt. Sofort färbt sich das Gemisch braun und erwärmt sich. Man erhitzt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, presst das entstandene Product dann auf einer Thonplatte ab und krystallisiert es mehrfach aus Benzol um. Man erhält hellgelbe, glänzende Tafeln oder Blättchen, die an der Luft verwittern. Sie stellen ein Benzol-Additionsproduct an das gesuchte 2.4.6-Trinitrostilben dar, welches bei 158° schmilzt.

0.1102 g (benzolfreie Substanz): 13.2 ccm N (19°, 726 mm).

Ber. N 13.33. Gef. N 13.14.

0.2818 g (benzolhaltige Substanz in 3 Stunden): 0.0566 g Benzol.
Gefundene Abnahme: 20.09 pCt. Berechnet für 1 Mol. Benzol 19.85 pCt.

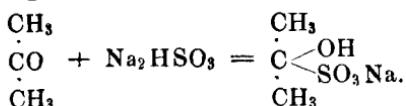
Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium im März 1906.

192. Adolf Jolles:

Zur quantitativen Bestimmung des Acetons.

(Eingegangen am 3. März 1906.)

Die Methode beruht auf der Addition von Bisulfit an Aceton nach der Gleichung:



Es wird demnach die zu bestimmende Acetonlösung mit einem 3—4-fachen Ueberschusse an titrirtem Bisulfit versetzt, und nach 30-stündigem Stehen mit Jodlösung zurücktitriert. Je einem Molekül verbrauchten Bisulfit entspricht 1 Molekül Aceton. Die Reaction