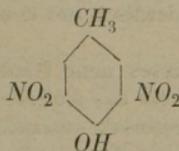


Trimorphismus zeigen, als identisch bezeichnet werden können. Dass die verschiedenen Krystallarten nicht etwa verschiedene Molekülverbindungen mit dem Lösungsmittel seien, konnte weiterhin daraus ersehen werden, dass sie in gleicher Weise sich bildeten, welches auch das Lösungsmittel sein mochte, ja dass sie sogar sämtlich auch aus dem reinen Schmelzfluss erhalten werden konnten. Hierzu wurden die Substanzen auf einem Objektträger geschmolzen, mit Deckglas bedeckt, rasch abgekühlt und dann längere Zeit (1—2 Tage) einer constanten Temperatur von ca. 50° ausgesetzt. Sie waren dann vollständig krystallinisch erstarrt und zeigten nebeneinander alle drei Modifikationen. Beim Wiedererwärmen schmolz zuerst die feinstrahligh sphärolithische Modifikation, nach dieser die blätterartige und zuletzt die nadelförmige.

Dinitrokresol.

E. von Salis, Inaug.-Diss., Zürich 1884.

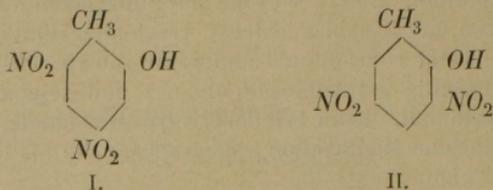
Zur Zeit der Abfassung der Abhandlung waren drei Dinitrokresole beschrieben, von welchen aber nur eines, das Dinitroparakresol in Bezug auf seine Abstammung und Constitution näher erforscht war. Demselben kommt nach Friederici (1878) folgende Strukturformel zu:



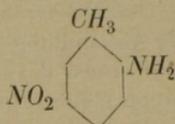
Von Salis unternahm es nun, auch die Constitution der beiden übrigen zu ermitteln, wozu dieselben zunächst aus reinen Kresolen bezw. Toluidinen dargestellt werden mussten. Zur Ermittlung der Stellung der beiden Nitrogruppen diente das Verfahren von Witt, welcher nachgewiesen hatte, dass nur die der Metareihe angehörenden Diamine im Stande sind, sich mit Diazobenzol zu Chrysoïdinen zu vereinigen, und nur sie befähigt sind, mit salpetriger Säure Körper der Klasse des Triamidobenzols, der Bismarck- oder Phenylenbraune zu bilden.

Genau bekannt sind diese Reaktionen für die Diamidoderivate der Kohlenwasserstoffe. Die Phenoläther zeigen in ihren chemischen Eigenschaften vollständige Analogie mit letzteren, so dass zu erwarten war, dass ihre Diamidverbindungen sich gleichfalls ähnlich verhalten und dass sich somit vom Dinitroparakresol, in welchem die beiden Nitrogruppen zu einander in Metastellung stehen, ein Chrysoïdin ableiten lassen wird, wenn man einen Dinitroparakresoläther nach vorhergegangener Reduktion in das entsprechende Diamin auf Diazobenzol einwirken lässt. Die Versuche bestätigten diese Erwartung und es lässt sich hieraus umgekehrt schließen, dass wenn bei den andern beiden Dinitrokresolen die Reaktion nicht eintritt, die Stellung der Nitrogruppen in ihnen eine andere, als die Metastellung sein muss.

Es wurde nun zunächst ein Dinitrokresol hergestellt aus Orthotoluidin in ganz derselben Weise, wie zuvor das Dinitroparakresol aus Paratoluidin erhalten worden war und dann dieses Dinitroorthokresol der Chrysoidinprobe unterworfen. Die Bildung des Chrysoidins trat ein und es ist damit bewiesen, dass der Verbindung eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



Welche dieser Formeln die richtige ist, ließ sich entscheiden, wenn man Dinitroorthokresol aus Mononitroorthotoluidin:



darstellte. War das Produkt identisch mit dem früheren, so konnte nur die Formel II zutreffend sein.

Der Versuch ergab für dieses neue Dinitroorthokresol einen Schmelzpunkt von 85—86°, während für das frühere 84—86° gefunden war. Das aus demselben dargestellte Bariumsalz stimmt ganz mit dem aus dem früheren erhaltenen überein und krystallisierte wie dieses mit und ohne Krystallwasser, je nach den Bedingungen, unter welchen es erhalten wurde. Schon diese Thatsachen ließen es als kaum zweifelhaft erscheinen, dass tatsächlich die beiden Dinitroorthokresole identisch seien und somit Formel II als die richtige betrachtet werden müsse.

Um indess ganz sicher zu gehen, wurden die sämtlichen Präparate außerdem der mikrokrytalographischen Untersuchung unterworfen. Zunächst wurde hierbei constatirt, dass das zuerst hergestellte Dinitroorthokresol wirklich verschieden sei von *Dinitroparakresol*. Letzteres krystallisierte aus Lösungen in Form asymmetrischer Blättchen mit rhombischem Umriss von 63—64° und einer Auslöschungsschiefe von 83° gegen den stumpfen Kantenwinkel zu. Dieselben schienen Combinationen zweier hemimorphen Formen, die auch isolirt als keilförmige Hälften dieser symmetrischen Gebilde auftraten und öfters in anderer Weise, nämlich nur um 90° gegen einander verdreht, verwachsen waren, wodurch Gestalten mit einspringenden Winkeln entstanden. Bei raschem Wachstum konnten längere Ketten aus vielen derartig verzwilligten Individuen erhalten werden. Aus Schwefeläther wurden sehr dünne, häufig ebenfalls zu Zwillingen vereinigte dreieckige Blättchen von 118° und 15° Winkel erhalten.

Aus Anilin krystallisierte das Anilinsalz in Form sehr feiner, stark gekrümmter Nadeln.

Durchaus anders verhielt sich das *Dinitroorthokresol*.

Aus Lösungen krystallisirte es in monosymmetrischen Nadeln, begrenzt von Prisma, Basis und einem Hemidoma, welche gewöhnlich zu Durchwachsungszwillingen vereinigt waren. Dieselben bildeten sich ebenso aus Schwefeläther. Aus Anilin krystallisirte das Anilinsalz in Form röthlicher, beiderseits zugespitzter Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol theilweise wieder in Dinitrokresol und Anilin gespalten wurden, wobei sich zuweilen auch eine (anilinärmere?) in sehr schönen prachtvoll rothen Prismen krystallisirende Verbindung bildete, welche aus dem Anilinsalz des Dinitroparakresols nicht erhalten wurde.

Hierdurch ist zunächst die Verschiedenheit der Para- und der Ortho-Verbindung mit aller Schärfe erwiesen. Es handelte sich nun weiter darum, nachzuweisen, dass das aus Orthotoluidin erhaltene Dinitrokresol identisch sei mit dem aus Mononitroortholuidin erhaltenen. Der Versuch lehrte, dass sich alle angegebenen krystallographischen Eigenschaften des ersteren bei letzterem wiederfinden, somit konnte die Identität nicht zweifelhaft sein.

Gleiches wurde ferner nachgewiesen für das durch direkte Nitrirung des Orthokresols erhaltene Dinitroorthotoluidin, sowie für dasjenige, welches zuerst Piccard (1875) neben dem Dinitroparakresol im Safransurrogat des Handels aufgefunden hatte. Alle diese Dinitrokresole sind also identisch.

Es war nun weiterhin die Frage, kann auch ein Dinitrometakresol hergestellt werden? Die Versuche in dieser Richtung blieben insofern erfolglos, als stets statt des Dinitroderivats sich das Trinitrometakresol bildete. Mikroskopisch untersucht erwies sich dasselbe sehr auffallend verschieden von den beiden Dinitrokresolen. Es entstand in zwei Modifikationen von ziemlich beträchtlich verschiedenen Schmelzpunkten. Die niedriger schmelzende labile, welche besonders leicht durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses erhalten wurde, wandelte sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die stabile um. Letztere krystallisirte aus der Lösung in Benzol in rhombischen Nadeln begrenzt von Prisma (ca. 120°), Makro- und Brachypinakoid, stumpfem Brachydoma (ca. 128°) und zuweilen Pyramide. Neben diesen Krystallen der reinen Substanz bildeten sich noch intensiv gelb gefärbte, gleichfalls rhombische, an beiden Enden scharf zugespitzte Nadeln einer Molekularverbindung mit Benzol.

Aus Anilin entstand eine chemische Verbindung, welche geringe Neigung zur Krystallisation zeigte und durch Chloroform in Form äußerst feiner, haarähnlicher Nadeln niedergeschlagen wurde.

α -Naphthylaminsulfosäure.

Otto N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. 1886, pag. 55.

Ueber die verschiedenen vom α -Naphthylamin sich ableitenden isomeren Sulfosäuren lagen nur ungenügende Angaben vor, so dass in Anbetracht der großen technischen Bedeutung dieser Substanzen eine genauere Untersuchung dringend nöthig erschien.