

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.

Am längsten bekannt war die von Piria (1850) durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Nitronaphtalin in wässrig alkoholischer Lösung erhaltene Naphtionsäure.

Im Jahre 1874 glaubten E. Schmidt und B. Schaal durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure in der Wärme auf α -Naphtylamin eine zweite isomere Naphtionsäure erhalten zu haben und durch Reduktion von Nitronaphtalinsulfosäure erhielten sie noch ein drittes Isomere, welches später auch von Cleve untersucht wurde.

Ferner erhielten Nevile und Winther eine Amidonaphtalinsulfonsäure durch Erhitzen gleicher Moleküle Naphtylamin und Schwefelsäure auf 180—200°, und in der Technik war ein Verfahren gebräuchlich, bei welchem 1 Th. Naphtylamin mit 5 Th. englischer Schwefelsäure bis zur Löslichkeit des Gemisches in Alkali und Eingießen in Wasser eine Naphtylaminsulfosäure dargestellt wurde.

Die Untersuchungen von Witt bezogen sich nun zunächst auf die Säuren von Piria, Nevile und Winther und das technische Produkt. Dieselben ließen chemisch keinerlei Verschiedenheit erkennen. Da sie nun alle drei ein sehr schön krystallisirendes Natriumsalz lieferten, welches zuweilen in einer zweiten Modifikation auftrat, so wurde dieses Salz einer krystallographischen Untersuchung unterworfen. Sowohl die makroskopischen wie die mikroskopischen Beobachtungen zeigten, dass die Formen der drei Natriumsalze durchaus identisch sind, die mikroskopische Untersuchung lehrte aber noch weiter, dass sie alle drei in ganz derselben Weise in der labilen blättchenförmigen Modifikation auftreten, wenn die wässrige Lösung durch rasche Abkühlung stark übersättigt wird und dass sich diese Blättchen nach einiger Zeit ganz von selbst in die schönen großen tafelartigen gewöhnlichen Krystalle umwandeln. Es kann also hiernach die Identität der drei Säuren nicht zweifelhaft sein.

Dimethylsafraninnitrate.

Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. 1886, pag. 3164.

Zwei theoretisch verschieden zusammengesetzte Safranine zeigten sich in ihrem Verhalten so ähnlich, dass es nöthig erschien, die Verschiedenheit durch feinere mikroskopische Untersuchung sicher festzustellen. Es zeigte sich bald ein Unterschied, insofern die einen mehr blätterartigen, die andern mehr nadelartigen Habitus hatten. Diese Verschiedenheit konnte indess durch eine geringe Verunreinigung des einen Präparats bedingt sein. Zur Entscheidung wurden deshalb in eine Lösung des einen Präparats Krystalle beider Proben zum Weiterwachsen eingelegt. Durch Erwärmen wurden die Krystalle fast völlig zur Auflösung gebracht und dann beim Abkühlen das Wachsen der Krystalle beobachtet. Eine etwaige Verunreinigung hätte sich nun gleichmäßig vertheilen müssen, es wuchsen aber wieder Nadeln und Lamellen deutlich von einander getrennt, sie waren also verschieden.