




Over nitro-derivaten van alkyltoluidinen en het verband tusschen hunne moleculairrefracties en die van verwante verbindingen

<https://hdl.handle.net/1874/260059>

A 40192
1916

Over Nitro-derivaten van Alkyltoluidinen en
het verband tusschen hunne Moleculair-
refracties en die van verwante verbindingen

J. D. JANSEN



A. qu.
192

Over Nitro-derivaten van Alkytoluidinen en
het verband tusschen hunne Moleculair-
refracties en die van verwante verbindingen

VERBETERINGEN.

Isomeren staat twee maal foutief met dubbele e.

Op blz. 17, 3^e noot staat: rr; lees: pr.

Op blz. 23, laatsten regel en vervolg staat: MORGAN en
CLAYTON; lees MORGAN, JOBLING & BARNETT.

Op blz. 24, 11^{en} regel van boven: dito.

Op blz. 76, 6^{en} regel der tabel staat: (g); lees: (r).

**Over Nitro-derivaten van Alkyltoluidinen en
het verband tusschen hunne Moleculair-
refracties en die van verwante verbindingen**

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Scheikunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. ERNST COHEN

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Woensdag 23 Februari 1916 des namiddags te 4 uur

DOOR

JOHAN DANIËL JANSEN

geboren te UTRECHT



Electr. drukkerij «de Industrie» J. VAN DRUTEN — Utrecht

1916

AAN MIJNE OUDERS

Het is mij een behoefte dit proefschrift te openen met een woord van dank aan U, Hooggeleerde Heeren, die de Faculteit der Wis- en Natuurkunde aan Utrechts Universiteit vormt.

In 't bijzonder gevoel ik mij verplicht aan U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeachte Promotor, voor de leiding en hulp, die ik onafgebroken, sedert den aanvang mijner academische studie en inzonderheid bij de bewerking van mijn proefschrift, alsook gedurende de jaren, dat ik het groote voorrecht had Uw assistent te zijn, van U mocht ontvangen.

U, Hooggeleerde COHEN, zeg ik hartelijk dank voor Uw zeer gewaardeerd onderwijs in de Physische Chemie. Wat ik op dit gebied in Uw laboratorium heb geleerd, is mij onmisbaar geweest bij de bewerking van het laatste hoofdstuk van mijn proefschrift.

Bij de samenstelling van dat hoofdstuk had ik het groote voorrecht Uw raad, Hooggeleerde JULIUS, herhaaldelijk te mogen inwinnen, waarvoor ik U zeer erkentelijk ben.

Met genoegen denk ik terug aan mijn assistentschap bij U, Zeergeleerde STRENGERS, en ook aan de belangstelling, mij steeds door U betoond.

U, Zeergeleerde KRUYT, betuig ik mijn dank voor Uw onderricht, dat mij een blik deed slaan in de Phasenleer.

De aangenaamste herinneringen zal ik behouden aan den tijd, dat ik als assistent in het Pathologisch Instituut werkzaam was, waar ik door U, Hooggeleerde SPRONCK, in de kennis der Serologie werd ingeleid.

Voorts vermeld ik met dankbaarheid, dat ik als assistent voor de Scheikunde aan de Veeartsenij-school in ruime mate Uw welwillendheid, Zeergeleerde SJOLLEMA, mocht ondervinden.

Ten slotte mijn innigen dank aan allen, die mij, op vaak treffende wijze, helpend zijn tegemoet getreden gedurende den tijd, dat ik ernstig in mijn bewegingen werd belemmerd.

INHOUD.

	Bladz.
Inleiding	1
Historisch Overzicht	4
HOOFDSTUK I.	
Nitro-derivaten van het dimethyl-p-toluidine . . .	30
HOOFDSTUK II.	
Nitro-derivaten van het diaethyl-p-toluidine. . .	52
HOOFDSTUK III.	
Refractometrische bepalingen.	69
Samenvatting	89
Index van verbindingen, waarvan de absorptie-kromme bepaald is	90

INLEIDING.

Eenige jaren geleden publiceerde HANTZSCH ¹⁾ een tweetal verhandelingen over chromo- en homochromo-isomerie.

Hij vestigt daarin niet alleen de aandacht op het verschijnsel, dat sommige nitro-anilinen in den vasten toestand in eenige *verschillend* gekleurde (gele, oranje en roode) modificaties voorkomen — een verschijnsel, gewoonlijk polymorphie genoemd, maar door hem aangeduid met den naam *chromo-isomerie* — doch merkt ook op, dat eenige nitro-anilinen in twee *gelijk* gekleurde modificaties optreden.

Als voorbeeld van dit laatste verschijnsel — door hem „*homochromo-isomerie*” genoemd — haalt hij o. a. aan het methyl-phenylpikramide, zoowel door TURPIN ²⁾, als ook door SUDBOROUGH ³⁾ bereid.

Optische verschillen tusschen de chromo-isomeeren bestaan alleen in vasten toestand; de oplossingen zijn volkomen identisch.

Er zou daarin, volgens HANTZSCH, een evenwicht tusschen

¹⁾ B. 43, 1651 en 1662 (1910).

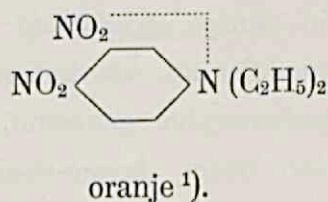
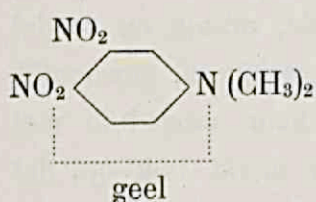
²⁾ J. Chem. Soc. 59, 716 (1891).

³⁾ J. Chem. Soc. 89, 593 (1906).

de beide isomeeren ingetreden zijn, dat bij de verschillende nitro-anilinen meer of minder naar den gelen of naar den rooden kant verschoven was.

Oplossingen van dimethyl- en diaethyl-nitro-anilinen, die ongelijk van kleur waren, zouden daarom geen ware-, doch pseudo-homologen bevatten, hetgeen ten gevolge had, dat de moleculair-refracties niet 't dubbele van het door BRÜHL voor de CH_2 -groep berekende increment verschilden.

Om het verschil tusschen de molekulen der pseudo-homologen aan te geven maakt HANTZSCH gebruik van bij-valenties bijv.



Spoedig bleek, dat een gedeelte van het toch al gering experimenteel onderzoek geheel waardeloos was.

Ik ²⁾ kon namelijk aantoonen, dat bij inwerking van salpeterzuur (s.g. 1,30) op dimethyl-aniline, waardoor HANTZSCH het 3.4. dinitro-dimethyl-aniline verkregen meende te hebben, niet dit product, doch het 2.4. dinitro-monomethyl-aniline ontstond.

Ik stelde mij nu voor, daar ik bij eenige voorloopige refractie-bepalingen andere waarden had gevonden, dan

¹⁾ In de publicatie van HANTZSCH is de stippellijn tot aan de C getrokken. Dit is waarschijnlijk een zetfout.

²⁾ v. ROMBURGH Versl. Kon. Akad. Amst. 28 Jan. 1911.

de door HANTZSCH vermelde, de theorie aan een zoo mogelijk grooter materiaal te toetsen.

Tevens wilde ik daaraan verbinden een onderzoek over de nitreering van dimethyl- en diaethyl-p-toluidine.

Niet alleen zou het mij misschien gelukken eenige nieuwe verbindingen te bereiden, die welkom materiaal voor mijn refractometrische bepalingen zouden leveren, maar bovendien zou ik bij dezen arbeid een aantal reeds bekende stoffen in handen krijgen, welke ik tegelijk met een aantal nitro-anilinen, mij door Prof. v. ROMBURGH welwillend ter beschikking gesteld, aan een vergelijkend refractometrisch onderzoek kon onderwerpen.

HISTORISCH OVERZICHT.

De eerste publicatie, waarin over de nitratie van een gealkyleerd-p-toluidine wordt gesproken, verscheen in 1877 en is van de hand van A. L. THOMSEN ¹⁾.

Door chloormethyl te leiden in kokend p-toluidine ontstond een mengsel van mono- en dimethyl-p-toluidine, welke stoffen hij scheidde met behulp van azijnzuuranhydride.

Inwerking van kaliumnitriet op de zoutzure oplossing van methyl-p-toluidine deed een nitroso-verbinding (s.p. 54°) ontstaan; door behandeling van de azijnzure oplossing met rookend salpeterzuur verkreeg hij dinitro-methyl-p-toluidine (s.p. 129°). De stand der nitro-groepen bleek later te zijn 3.5.

Eenige jaren later publiceerde v. ROMBURGH ²⁾ een uitgebreid onderzoek over nitraminen, afgeleid van dialkyltoluidinen.

Hij liet salpeterzuur (s.g. 1,48) op dimethyl-p-toluidine

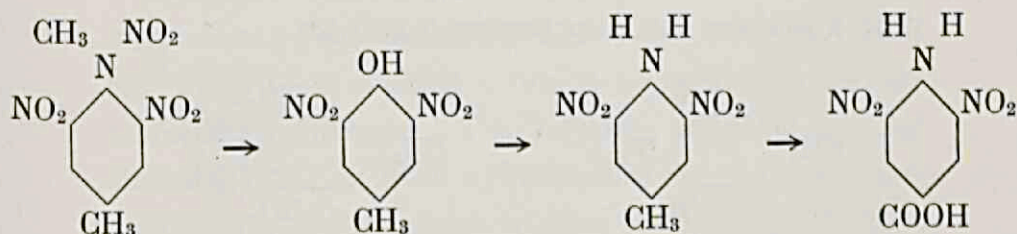
¹⁾ B. 10, 1582 (1877).

²⁾ Rec. 3, 392 (1884).

inwerken en verkreeg toen een licht-geel product (s.p. 138—139°).

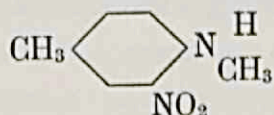
Door deze verbinding met loog te koken ontstond, onder ontwikkeling van methylamine, dat aangetoond werd met 2.4. dinitro-broombenzol, een natrium-zout, hetwelk met zoutzuur ontleed, het reeds bekende 3.5. dinitro-kresol gaf. Hiervan werd de aethyl-aether gemaakt; deze gaf bij behandeling met ammoniak een bij 168° smeltend dinitro-toluidine en dit laatste werd door oxydatie overgevoerd in chrysanijnszuur.

Uit deze proeven blijkt, dat door inwerking van gec. salpeterzuur op dimethyl-p-toluidine als eindproduct 3.5 dinitro-tolyl-methyl-nitramine wordt verkregen.



De onderzoekingen van GATTERMANN ¹⁾ leidden tot hetzelfde resultaat.

Bij verhitting van m-nitro-p-toluidine met methyljodide verkreeg hij m-nitro-methyl-p-toluidine (s.p. 84—85°).

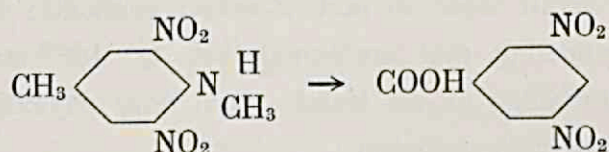


Reductie met tin en zoutzuur deed de nitro-groep in een amino-groep overgaan. Matige nitreering voerde een

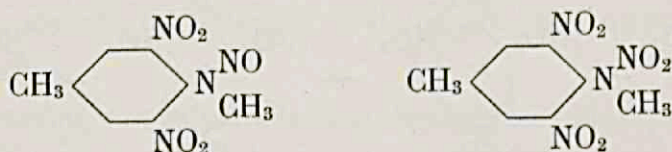
¹⁾ B. 18, 1482 (1885).

tweede nitro-groep in, waardoor 3.5. dinitro-methyl-p-toluidine (s.p. 129°) ontstond.

Deze structuur werd bewezen, doordat bij het inleiden van salpeterigzuur in de kokende zwavelzure oplossing van laatstgenoemde stof, het reeds bekende 3.5. dinitro-benzoëzuur werd verkregen ¹⁾.



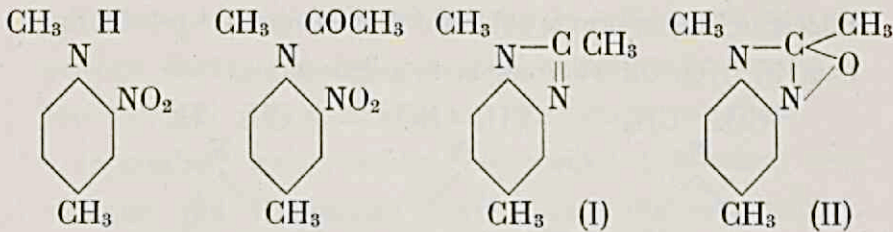
Door inwerking van salpeterigzuur of van aethylnitriet op de dinitro-verbinding ontstond het nitrosamine (s.p. 125°), terwijl het nitramine van v. ROMBURGH werd verkregen door inwerking van salpeterzuur (s.g. 1,52).



NIEMENTOWSKI ²⁾ acetyleerde het, volgens GATTERMANN (l. c.) bereide, 3. nitro-methyl-p-toluidine. Vervolgens werd met tin en zoutzuur gereduceerd, waarbij onder water-afsplitting een benzimidazol (I) ontstond. Tevens vormde zich een tweede verbinding, die een atoom zuurstof meer bevatte en waaraan hij formule (II) toekende.

¹⁾ Terloops zij hier vermeld, dat PINNOW, B. 30, 841 (1897) en ook SOMMER, J. pr. Chem. 67, 564 (1903) vergeefs getracht hebben genitreeerde methyl-p-toluidinen volgens deze methode in nitro-benzoëzuren om te zetten.

²⁾ B. 20, 1874 (1887).



NORTON en LIVERMORE ¹⁾ bereidden het 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitramine door acetyl-methyl-p-toluidine te koken met 5--10 procentig salpeterzuur. Het ontstane product ging, evenals dat van v. ROMBURGH, door koken met kali over in het 3.5. dinitro-kresol.

Het lage smeltpunt (129—130°) is waarschijnlijk te wijten aan een verontreiniging door nitrosamine.

BAMBERGER ²⁾ bereidde het methyl-p-toluidine volgens de methode van PICTET en CRÉPIEUX. Daartoe werd p-toluidine door mierenzuur omgezet in formyl-p-toluidine en dit vervolgens gemethyleerd. Ter volledige zuivering van het methyl-p-toluidine werd natriumnitriet toegevoegd, waardoor het tolyl-methyl-nitrosamine als gele stof (s.p. 52—53°) neersloeg. Door verhitting met tin en sterk zoutzuur splitste hij de nitroso-groep af.

PINNOW ³⁾ ging uit van 2. nitro-dimethyl-p-toluidine (D. R. P. 69188) en verkreeg door inwerking van natriumnitriet op de zoutzure oplossing als hoofdproduct het nitrosamine (s.p. 55°).

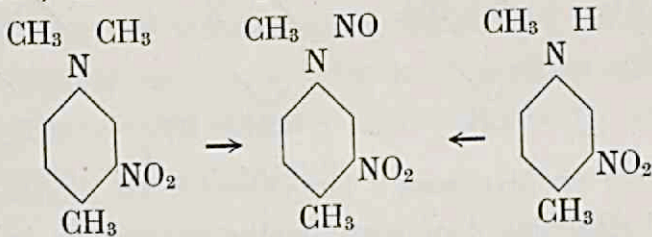
Hetzelfde nitrosamine werd verkregen door methyl-p-toluidine in 10-voudige hoeveelheid gec. zwavelzuur te

¹⁾ B. 20, 2268 (1887).

²⁾ B. 24, 2077 (1891).

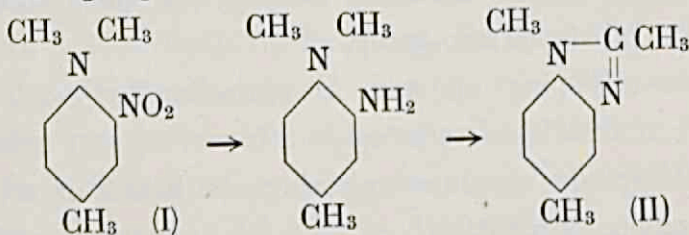
³⁾ B. 28, 3039 (1895).

nitreeren tot een oranje gekleurd 2. nitro-methyl-p-toluidine (s.p. 57°) en dit vervolgens te nitroseeren.



Behalve het nitrosamine ontstonden bij de eerste bewerking twee rood gekleurde bijproducten (s.p. 184,5—185°,5) en (s.p. 103,5—104°), waarvan de structuur later werd vastgesteld.

Bij inwerking van natrium- of van amylnitriet op de zoutzure oplossing van dimethyl-p-toluidine ontstond, behalve tolyl-methyl-nitrosamine, een roode olie, het 3. nitro-dimethyl-p-toluidine (I). Dit gaf door reduceeren met tin en zoutzuur en daarna koken met azijnzuuranhydride als hoofdproduct een benzimidazol (II), vroeger door NIEMEN-TOWSKI (l. c.) bereid, waardoor de ortho-stand van nitro- en amino-groep bewezen is.



Volgens PINNOW zou bij inwerking van salpeterzuur op de oplossing van dimethyl-p-toluidine in ijsazijn geen zuiver 3.5. dinitro-p-tolyl-methyl-nitramine ontstaan.

v. ROMBURGH¹⁾ toonde echter aan, dat de door PINNOW

¹⁾ B. 29, 1015 (1896).

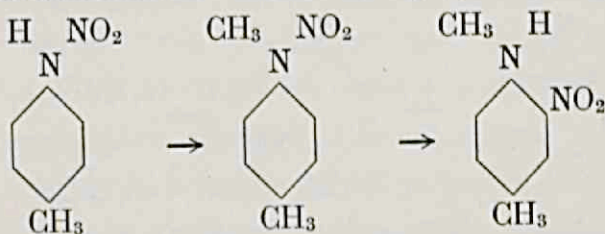
gevonden onzuiverheid uitsluitend te wijten was aan de geringe sterkte van het gebruikte salpeterzuur, waardoor een mengsel van nitramine en nitrosamine ontstond.

Intusschen waren eenige belangrijke publicaties verschenen van BAMBERGER ¹⁾ over diazozuren (nitraminen).

Hierin deelde hij o. a. mede, dat deze verbindingen door inwerking van minerale zuren een constitutie-verandering ondergingen, waarbij de nitro-groep van de amino-groep naar de kern verhuisde en wel naar de ortho- of naar de para-plaats.

PINNOW ²⁾ bereidde volgens de methode van BAMBERGER eenige tolyl-nitraminen en trachtte de nitro-groep te doen verspringen.

p. Diazotoluolzuur (p-tolyl-nitramine) werd gemethyleerd met natrium en methyljodide tot p-tolyl-methyl-nitramine (s.p. 74,5—75°), hetwelk zich door salpeterzuur gemakkelijk liet omzetten in 3. nitro-methyl-p-toluidine ³⁾.



Uitgaande van 3. nitro-p-tolyl-nitramine bereidde hij

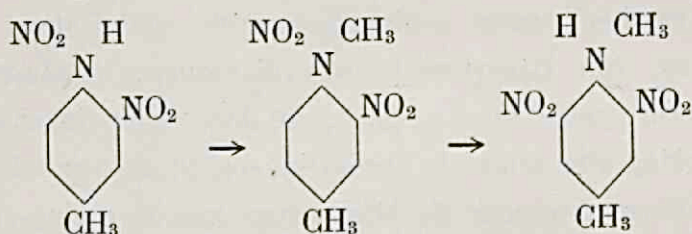
¹⁾ B. 26, 471, 482 (1893); 27, 359 (1894); 28, 399 (1895).

²⁾ B. 30, 833 (1897).

³⁾ BUTLER, B. 39, 3806 (1906) behandelde methyl-p-toluidine met benzoëlnitrat en verkreeg daardoor het p-tolyl-methyl-nitramine. Bracht hij dit in een mengsel van gec. zwavelzuur en ijsazijn, dan had binnen eenige uren volledige omzetting plaats in het 3. nitro-methyl-p-toluidine.

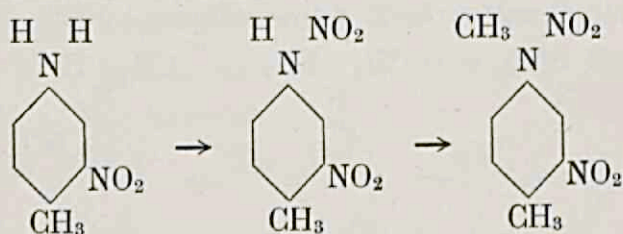
op gelijke wijze 3. nitro-p-tolyl-nitramine (s.p. 106—107°).

Het gelukte hem niet, zooals aan BAMBERGER ¹⁾, deze verbinding om te zetten in 3.5. dinitro-p-methyl-toluidine.



De genitreerde diazozuren zijn echter, zooals later HOFF ²⁾ bevestigde, veel bestendiger tegen minerale zuren en temperatuursverhooging, dan de niet-genitreerde.

Het gelukte PINNOW evenmin, nadat hij, uitgaande van 2. nitro-p-toluidine, eerst 2. nitro-p-tolyl-nitramine (s.p. 91—92°, 5) en vervolgens 2. nitro-p-tolyl-methyl-nitramine (s.p. 81—83°) bereid had, deze beide verbindingen door zuren om te zetten.



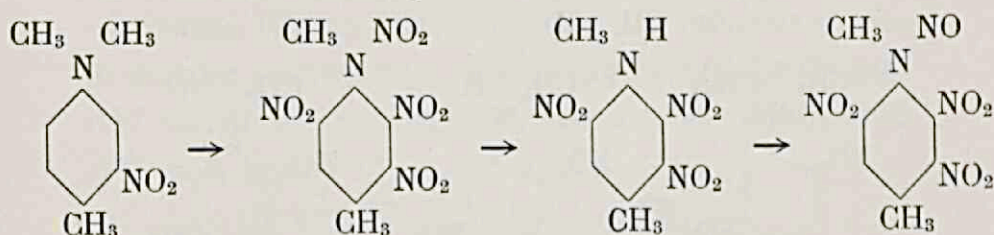
Nog eenige derivaten van dimethyl-p-toluidine werden door hem bereid, waarbij hij steeds uitging van 2. nitro-dimethyl-p-toluidine.

Dit werd door salpeterzuur (s.g. 1,50) genitreerd tot 2.3.5. trinitro-p-tolyl-methyl-nitramine, een licht-gele stof (s.p. 156,5—157°).

¹⁾ B. 30, 1258 (1897).

²⁾ Ann. 311, 99 (1900).

Koken met phenol, amylalkohol en enkele druppels gec. zwavelzuur — een gewijzigd voorschrift van v. ROMBURGH¹⁾ — splitste de nitro-groep van de amino-groep af, zoodat 2.3.5. trinitro-methyl-p-toluidine (s.p. 129,5—130°) ontstond, welke verbinding door natriumnitriet en ijsazijn in het nitrosamine (s.p. 108—109°) overging.



Bij matige nitreering van 2. nitro-dimethyl-p-toluidine verkreeg PINNOW een lichtgeel product — waarschijnlijk een mengsel van twee nitrosaminen — dat na herhaald omkristalliseeren onscherp tusschen 103° en 106° smolt.

Door langdurig koken met zoutzuur-aniline en gefractioneerde kristallisatie uit aceton en chloroform ontstonden hieruit twee producten: een bruin gekleurd (s.p. 158,5—159°,5) (I) en een rood (s.p. 184,5—185°,5) (II), volgens analyse dinitro-methyl-toluidinen.

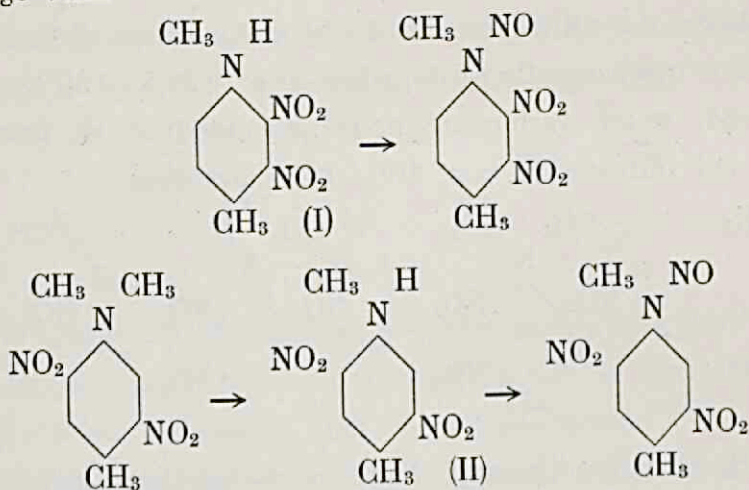
Beide werden door natriumnitriet en ijsazijn overgevoerd in de respectieve nitrosaminen (s.p. 128—128°,5) en s.p. (123—124°).

Het roode product bleek identiek met het vroeger gevondene²⁾ (zie blz. 8), terwijl het ook ontstond door oxydatie met chroomzuur en ijsazijn van het dinitro-dimethyl-p-toluidine (s.p. 103,5—104°).

¹⁾ Rec. 5, 240 (1886).

²⁾ PINNOW B. 28, 3041 (1895).

Hij stelde voorloopig de structuur dezer stoffen als volgt vast:



Het gelukte hem niet een dezer stoffen volgens de methode van GATTERMANN (zie blz. 6) in een benzoëzuur-derivaat om te zetten.

In een uitvoerige verhandeling beschrijft PINNOW ¹⁾ hoe de structuur vastgelegd werd.

Hij ging uit van dimethyl-p-toluidine; dit werd in 10-voudig gewicht gec. zwavelzuur bij 0° genitreerd. Vervolgens verdunde hij met water en voegde een groote hoeveelheid salpeterzuur (s.g. 1.40) toe. Na eenige dagen ontstond, zoo meende hij, een mengsel van twee nitraminen. Hieruit werden door koken met phenol twee dinitro-methyl-p-toluidinen (I) en (II) gevormd.

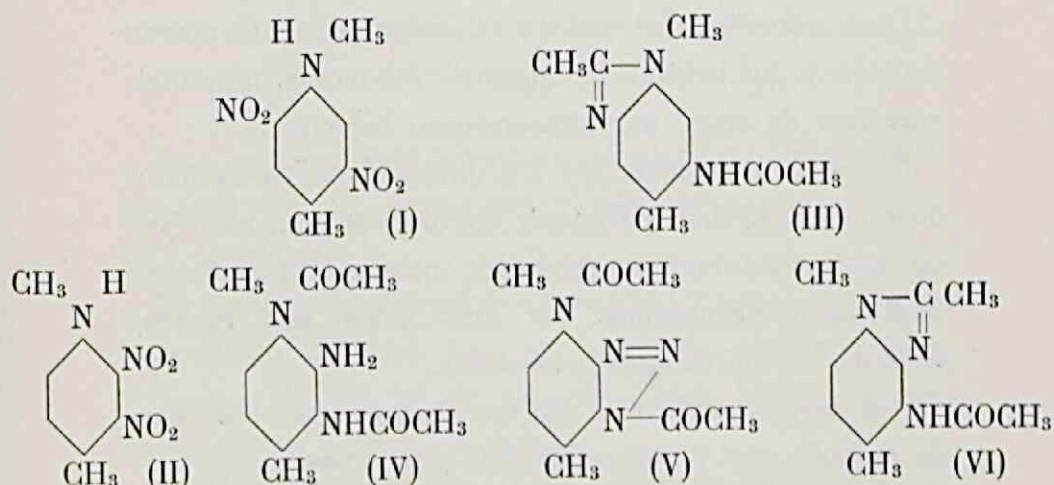
Deze reduceerde hij met zwavelammonium of met tin en zoutzuur en acetylerde vervolgens.

Uit (I) ontstond op deze wijze een trimethyl-acetyl-

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 62, 505 (1900).

amino-benzimidazol (III), nadat de naast elkaar geplaatste acetyl-groepen door koken met sterk zoutzuur gecondenseerd waren.

De verbinding (II) nam na reductie slechts twee acetyl-groepen op, waardoor de diacetyl-verbinding (IV) ontstond. Deze gaf bij behandeling met salpeterigzuur een azimido-verbinding (V) en bevat daarom een primaire en een secundaire amino-groep. Door opkoken met ijsazijn gaat (IV) over in een benzimidazol, waaraan men de structuur (VI) moet geven.



Het trimethyl-acetylamino-benzimidazol (III) was door PINNOW ¹⁾ ook langs een anderen weg verkregen.

Hij koppelde n.l. zoowel 2. amino- als ook 3. aminodimethyl-p-toluidine met diazobenzolsulfonzuur. Door reductie werd de kleurstof gesplitst en ontstond in beide gevallen hetzelfde diamino-dimethyl-p-toluidine, dat door koken met ijsazijn in de diacetyl-verbinding werd omgezet.

De acetylamino-groepen stonden dus niet naast elkaar,

¹⁾ B. 31, 2514 (1898).

doch op de plaatsen 2 en 5. Door koken met azijnzuur-anhydride ontstond een benzimidazol, waaraan dus formule (III) toekomt.

In laatstgenoemde verhandeling beschrijft PINNOW de bereiding van een nieuwe verbinding n.l. 3.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine (s.p. 95°).

Deze ontstond bij nitreering van dimethyl-p-toluidine, opgelost in verdund zwavelzuur, met verdund salpeterzuur. De roode dinitro-verbinding was vermengd met een licht-gele stof, die hij voor het daarbij behoorende nitramine hield.

Door nitreering met rookend salpeterzuur gaat de nieuwe stof over in het bekende 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitramine, waardoor de stand der nitro-groepen bepaald is.

STOERMER ¹⁾ bereidde het 3.5. dinitro-methyl-p-toluidine door salpeterigzuur gedurende zes uren te laten inwerken op methyl-p-toluidine. Hierdoor ontstond 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine, dat door koken met rookend zoutzuur de nitroso-groep afsplitste.

Nog eenige publicaties zijn van PINNOW verschenen over de reductie van 3. nitro-dimethyl-p-toluidine.

Gebruik makend van een afkoelend mengsel, gelukte het hem deze verbinding tot kristallisatie te brengen (s.p. 24,5—25°) ²⁾.

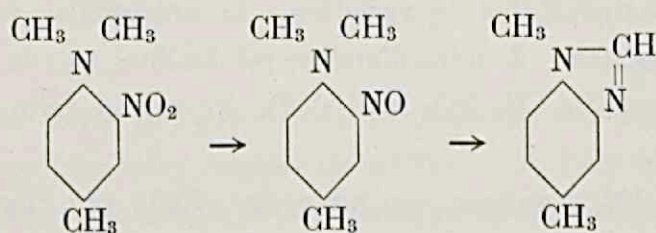
Bij reductie met tin en zoutzuur ontstond behalve het reeds gevonden 3. amino-dimethyl-p-toluidine (zie blz. 8) nog een chloorhoudende base en een hooger kokende verbinding.

¹⁾ B. 31, 2535 (1898).

²⁾ PINNOW B. 30, 3119 (1897).

De opbrengst van deze laatste stof werd vermeerderd door temperatuursverhooging. Zij bevatte noch primaire-, noch secundaire amino-groep daar salpeterigzuur en ook azijnzuuranhydride er niet op inwerkten.

Volgens PINNOW hebben wij hier te doen met een benzimidazol, verkregen door water afsplitsing, nadat de nitro-groep tot nitroso-groep gereduceerd is.



Deze meening werd bevestigd, doordat hetzelfde product ontstond door 3. amino-methyl-p-toluidine met mierenzuur te koken.

Bij verdere reductie-proeven voegde PINNOW ¹⁾ een kleine hoeveelheid graphiet toe, waardoor de reactie sneller verliep. Ook liet hij de reductie plaats hebben in een kort-gesloten galvanisch element.

In de eerste van deze twee publicaties beschrijft hij ook de bereiding van 3.5. dinitro-methyl-p-toluidine door nitreering van dimethyl-p-toluidine met salpeterzuur van 55 %, waaraan eenige kristallen natriumnitriet toegevoegd waren. Hierbij zou, volgens PINNOW, ontstaan een mengsel van dinitro-tolyl-methyl-nitramine en -nitrosamine, hetwelk door koken met phenol overging in 3.5. dinitro-methyl-p-toluidine (s.p. 129—130°).

¹⁾ J. pr. Chem. 63, 352 (1901); 65, 579 (1902).

JAUBERT ¹⁾ verkreeg het 2. nitro-methyl-p-toluidine door 2. nitro-p-toluidine te methyleeren. Volgens hem is het een gele verbinding (s.p. 45°).

Zooals wij gezien hebben had de gelijknamige stof volgens PINNOW (zie blz. 8) een oranje kleur en het s.p. 57°.

HAIBACH ²⁾ bereidde het 2. nitro-dimethyl-p-toluidine door het broomwaterstofzure zout van 2. nitro-p-toluidine met methylalkohol te verhitten. Er ontstonden: het bij 35° smeltend 2. nitro-dimethyl-p-toluidine en de verbinding $C_6H_3 CH_3 NO_2 N(CH_3)_3 Br$ en wel in verhouding 10 : 39.

In 1903 verscheen een uitvoerige studie van SOMMER ³⁾ over de inwerking van aminen op derivaten van het 2.3.5. trinitro-p-toluidine.

De bereiding van het uitgangsmateriaal uit 2.3- en 2.5. dinitro-4.tolyl-methyl-nitramine zal ik in het eerste hoofdstuk nader bespreken.

Daar ik in datzelfde hoofdstuk, in verband met mijn eigen proeven, een kort overzicht zal geven van de verschillende substituenten der nitro-groep (2), zij hier slechts medegedeeld op welke wijze de structuur van het eind-nitratie product, het 2.3.5. trinitro-4. tolyl-methyl-nitramine, bepaald werd.

Een der nitro-groepen van het nitramine werd door verhitting met ammoniak door de amino-groep vervangen. Na diazotering met aethylnitriet en koken met alcohol

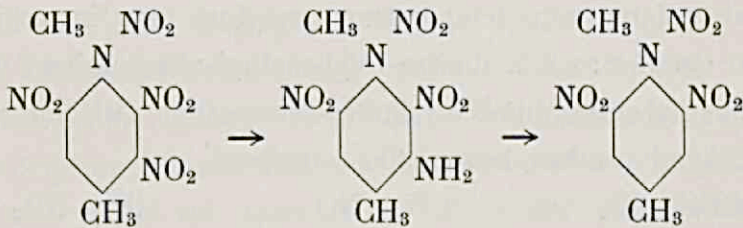
¹⁾ Bl. [3] 21, 19 (1899).

²⁾ J. pr. Chem. 65, 246 (1902).

³⁾ J. pr. Chem. 67, 513 (1903).

ontstond het bekende 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitramine (s.p. 137°).

In het oorspronkelijk nitramine stonden dus de nitro-groepen op de plaatsen 2. 3. en 5.



Hier worde nog gewezen op de dissertatie van ALFTHAN¹⁾.

Deze nitreerde, volgens de methode van PINNOW²⁾, een oplossing van dimethyl-p-toluidine in verdund zwavelzuur. Werd de temperatuur tusschen 15° en 20° gehouden, dan ontstond behalve het 3.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine (s.p. 95°) het 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine (s.p. 125°) en geen nitramine, zooals PINNOW meende. Bij een temperatuur van 40° zou volgens ALFTHAN uitsluitend het nitrosamine ontstaan.

REVERDIN³⁾ ging de inwerking na van gec. zwavelzuur op aromatische *nitraminen*; deze zouden daardoor o. a. in *nitrosaminen* overgaan.

Behalve eenige nieuw-bereide nitraminen onderzocht hij ook het 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitramine. Hij verkreeg dit door nitreering van dimethyl-p-toluidine met gec. salpeterzuur en merkte op, dat bij deze reactie een

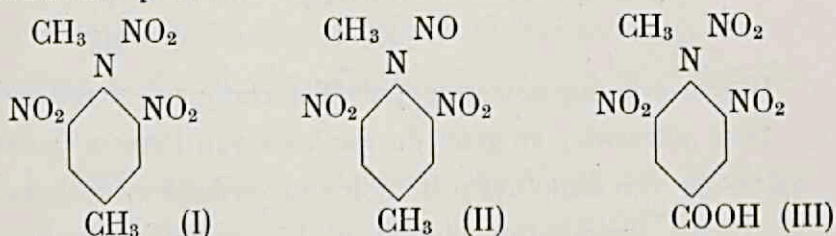
¹⁾ Diss. Genève (1909).

²⁾ B. 31, 2518 (1898).

³⁾ J. rr. Chem. 81, 177 (1910); 83, 163 (1911); 86, 200 (1912).
LIEBL. Diss. Genève (1912).

kleine hoeveelheid 4-methyl-nitramino-3.5-dinitro-benzoë-zuur gevormd werd.

Werd eerstgenoemd nitramine (I) in gec. zwavelzuur opgelost, dan ontstonden in wisselende hoeveelheden, naar gelang van temperatuur en duur van inwerking drie stoffen: 3.5-dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine (II), 4-methyl-nitramino-3.5-dinitro-benzoë-zuur (III) en een onbekend product boven 300° smeltend.



Ook het zonlicht werkt op het nitramine in.

Het gelukte REVERDIN, ¹⁾ na maandenlange belichting van de alcoholische oplossing van het nitramine, een kleine hoeveelheid 3.5-dinitro-methyl-p-toluidine aan te toonen.

MORGAN EN CLAYTON ²⁾ nitreerden dimethyl-p-toluidine, opgelost in 10 gewichtsdeelen gec. zwavelzuur, met gelijke gewichtshoeveelheid salpeterzuur (s.g. 1,42), eveneens opgelost in gec. zwavelzuur. Na uitgieting in een groote hoeveelheid ijswater en neutraliseering met soda, sloeg het 2-nitro-dimethyl-p-toluidine neer (s.p. 37°), dat identiek bleek met het product gemaakt volgens de methode van HAIBACH (zie blz. 16).

Steeg de temperatuur bij het uitgieten in ijswater tot

¹⁾ J. pr. Chem. 88, 90 (1913).

²⁾ J. Chem. Soc. 87, 944 (1905).

30 à 40°, dan ontstond voornamelijk een rood *dinitro*-dimethyl-*p*-toluidine (s.p. 103°).

Er worde hier vermeld, dat v. ROMBURGH bij de nitratie van dimethyl-aniline ¹⁾ en later ook bij die van diaethyl-aniline ²⁾ een dergelijk verschijnsel had opgemerkt.

In het gec. zwavelzuur verliep de nitratie niet verder dan tot het mono-nitro-product. Werd echter het mengsel uitgegoten in een bepaalde hoeveelheid water, waarbij de temperatuur tot ongeveer 30° steeg, dan ging de nitratie voort en ontstonden *twee* isomeeren, het 3.4. en het 3.6. dinitro-dimethyl-(diaethyl) aniline.

Bij MORGAN en CLAYTON is slechts sprake van *één* dinitro-product.

Het 2. nitro-dimethyl-*p*-toluidine (I) ³⁾ werd door hen gereduceerd met tin en zoutzuur, en het ontstane diamine geacetyleerd (II). Door behandeling van de azijnzure oplossing van laatstgenoemde verbinding met broom werd een broomatoom ingevoerd op de plaats 5, zoodat 5. broom-2-acetylamino-dimethyl-*p*-toluidine ontstond (III).

De structuur hiervan werd op de volgende wijze bewezen.

5. Broom-*p*-toluidine werd genitreerd volgens CLAUS en HERBABNY ⁴⁾, door het nitraat langzaam te brengen in koud gec. zwavelzuur. Hierdoor ontstond 5. broom-2. nitro-*p*-toluidine (IV).

De structuur van deze verbinding was door laatstge-

¹⁾ Versl. Kon. Akad. Amst. 30 Dec. 1899.

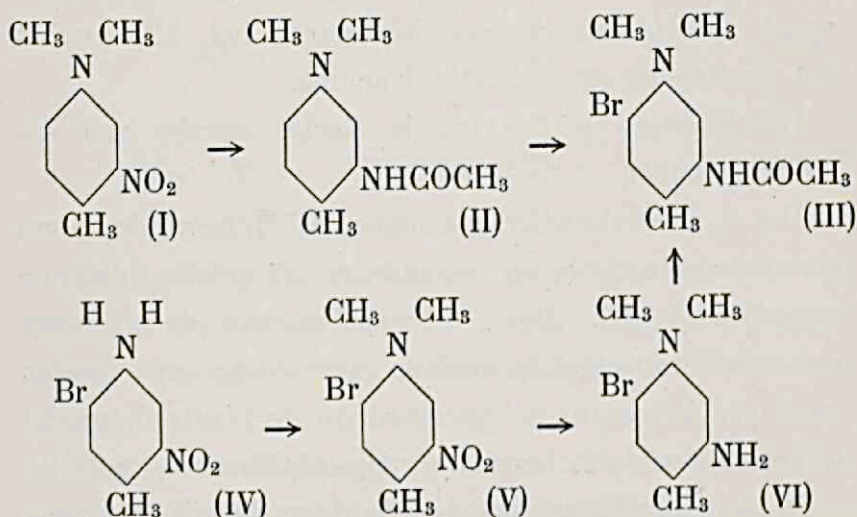
²⁾ » » » » 25 Sept. 1909.

³⁾ Zie volgende blz.

⁴⁾ Ann. 265, 367 (1891).

noemde onderzoekers bewezen, doordat zij o. a. omgezet werd in 2.5. dibroom-toluyazuur, ook door SCHULTZ ¹⁾ bereid, door partieele oxydatie van 2.5. dibroom-p-xylol.

Het 5. broom- 2. nitro-p-toluidine (IV) werd door MORGAN en CLAYTON gealkyleerd (V) en daarna de nitro-groep gereduceerd. Het ontstane 5. broom- 2. amino-dimethyl-p. toluidine (VI) werd in de acetyl-verbinding omgezet, die identiek bleek met het product, bereid uit 2. nitro-dimethyl-p-toluidine.



Door middel van deze acetyl-verbinding (III) werd de structuur van de roode stof, het 2.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine, reeds vroeger door PINNOW bereid (l.c.), als volgt bewezen ²⁾:

2. Nitro-dimethyl-p-toluidine (I) gaf na reductie, acetylering en daarop volgende nitreering 5. nitro- 2. acetyl-amino-dimethyl-p-toluidine (II). Dit werd gereduceerd tot

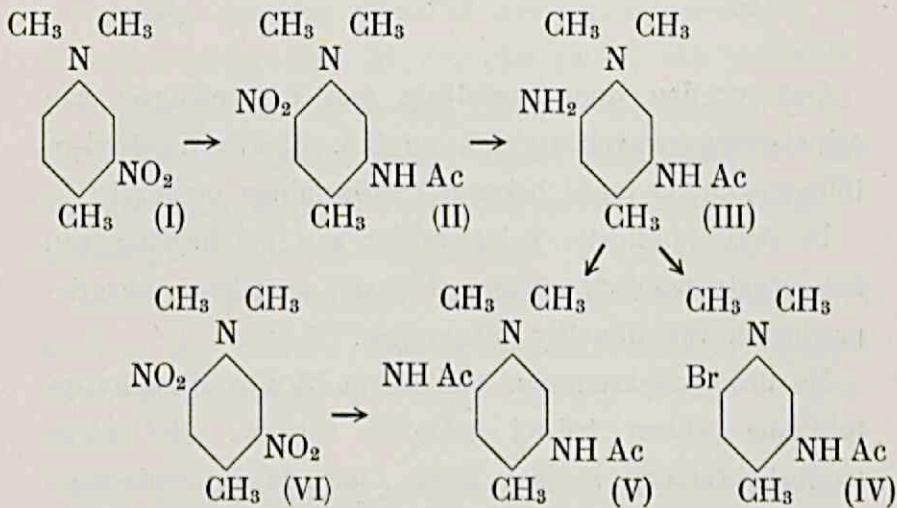
¹⁾ B. 18, 1762 (1885).

²⁾ MORGAN en CLAYTON J. Chem. Soc. 97, 2645 (1910).

2. acetyl- 2.5. diamino-dimethyl-p-toluidine (III), hetwelk volgens SANDMEYER omgezet werd in 5. broom- 2. acetyl-amino-dimethyl-p-toluidine (IV), waardoor dus de structuur van (II) en (III) was vastgesteld.

Werd de verbinding (III) geacetyleerd, dan ontstond 2.5. diacetyl-diamino-dimethyl-p-toluidine (V), hetwelk ook verkregen werd door reductie en acetylering van 2.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine (VI).

Hiermede is dus de structuur van laatstgenoemde stof opnieuw bepaald.



Bovengenoemde onderzoekers verkregen door inwerking van methylsulfaat op 2.6. dinitro-p-toluidine een nieuwe verbinding, het 2.6. dinitro-dimethyl-p-toluidine (s.p. 192°).

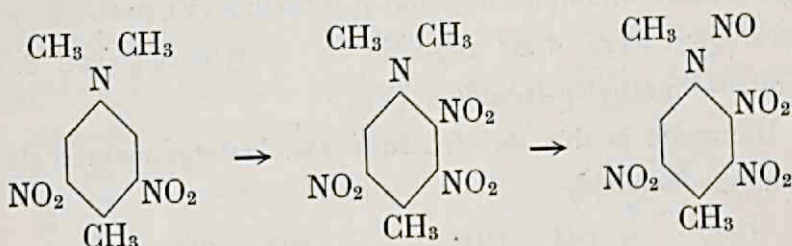
Hieruit bereidden zij een trinitro-derivaat ¹⁾.

2.6. Dinitro-dimethyl-p-toluidine werd daartoe in 9 dl. gec. zwavelzuur opgelost en daaraan 15 dl. water toe-

¹⁾ MORGAN en CLAYTON J. Chem. Soc. 99, 1941 (1911).

gevoegd. Na verhitting gedurende korten tijd met 2 à 3 dl. salpeterzuur (s.g. 1,40) ontstond het roode 2.3.6. trinitro-dimethyl-p-toluidine (s.p. 137°).

Bij sterker nitratie ontstond het 2.3.6. trinitro-p-tolyl-methyl-nitrosamine (s.p. 162—163°).



Ook werden door verhitting met een mengsel van salpeterzuur-zwavelzuur 2.5. en 3.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine in de reeds bekende nitrosaminen omgezet.

In deze publicatie volgt verder een beschrijving van het spectroscopisch onderzoek van de talrijke nitratie-producten van dimethyl-p-toluidine.

De absorptie-krommen van 2- en 3-nitro-dimethyl-p-toluidine hebben vrijwel hetzelfde verloop. Het voornaamste verschil bestaat hierin, dat de absorptie-band van de tweede verbinding dichter bij het rood ligt.

Het 2.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine geeft een absorptie-kromme, die weinig verschilt van die der twee bovengenoemde verbindingen.

Geheel anders is de vorm bij 3.5. en 2.6. dinitro-dimethyl-p-toluidine.

De breede absorptie-band is zoo goed als verdwenen; de kromme heeft hier een bijna vlak verloop.

MORGAN en CLAYTON meenden, dat deze vermindering

in selectieve absorptie veroorzaakt werd door de symmetrie van het molekuul.

Zij onderzochten daarom eenige andere asymmetrische nitro-derivaten, n.l. 2.3. dinitro-methyl- en 2.3.6. trinitro-dimethyl-p-toluidine.

Eerstgenoemde stof heeft een zeer breeden en sterken absorptie-band; laatstgenoemde, die door het invoeren van een nitro-groep in 2.6. dinitro-dimethyl-p-toluidine een asymmetrisch molekuul heeft gekregen, vertoont ook een absorptie-band, zij het dan ook in mindere mate.

Invoering van een nitro- of van een nitroso-groep in de amino-groep doet de kromme geheel van gedaante veranderen¹⁾. Zoo is bij het 2.5. dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine de absorptie-band totaal verdwenen en de kromme bijna gelijk aan die van het 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine en -nitramine.

Het 2.3. dinitro-dimethyl-p-toluidine was onbekend; MORGAN had daarom het mono-methyl-derivaat onderzocht in de meening, dat beide krommen identiek zouden zijn.

BALY²⁾ had namelijk gevonden, dat 3. nitro-p-toluidine, 3. nitro-methyl- en 3. nitro-dimethyl-p-toluidine bijna gelijke absorptie-krommen hadden. Methyleering verschoof den band slechts een weinig naar het rood.

Een voortgezet onderzoek leerde echter MORGAN en

¹⁾ FRANCHIMONT en BACKER, Rec. 35, 67 (1915) hebben bij methylpikramide ook door invoering van de groep COCH_3 , CO_2CH_3 of $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ dit verschijnsel waargenomen.

²⁾ J. Chem. Soc. 97, 581 (1910).

CLAYTON ¹⁾, dat een algemeene regel nog niet was vast te stellen.

Had het 2.6. dinitro-p-toluidine dezelfde vlakke kromme als de overeenkomstige dimethyl-verbinding, de krommen van 3.5. dinitro-p-toluidine, van zijn mono- en van zijn dimethyl-derivaat, bleken onderling geheel verschillend.

Het 3.5. dinitro-p-toluidine, symmetrisch van structuur, had evenals de mono-methyl verbinding een sterken absorptie-band, terwijl de kromme van het 3.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine, zooals wij gezien hebben, vlak verliep.

MORGAN en CLAYTON vermelden in dezelfde publicatie, dat door directe nitratie van methyl-p-toluidine met ijs-azijn en salpeterzuur, behalve het 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine, ook het 3. nitro-methyl-p-toluidine (s.p. 85°) ontstond, vroeger door GATTERMANN gemaakt uit 3. nitro-toluidine en methyljodide (l. c.).

Vergeleken met het aantal onderzoekingen over nitro-methyl-toluidinen, is dat over nitro-aethyl-toluidinen gering.

Hier worde eerst vermeld een dissertatie van RIGGS ²⁾.

Deze verkreeg bij de inwerking van salpeterzuur van verschillende concentratie op diaethyl-p-toluidine, drie nitro-verbindingen: een roode verbinding (s.p. 126—127°), door hem terecht beschouwd als een dinitro-aethyl-toluidine en voorts twee gele verbindingen, respectievelijk met s.p. 69—71° en 116—117°.

Naarmate hij de temperatuur deed stijgen en de concentratie van het salpeterzuur vergrootte, traden de twee

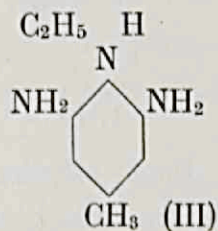
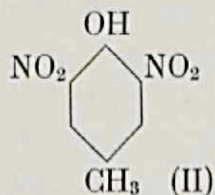
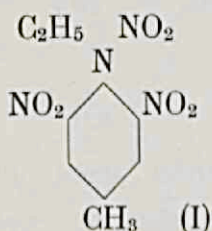
¹⁾ J. Chem. Soc. 101, 1209 (1912).

²⁾ Diss. Göttingen (1883).

laatstgenoemde verbindingen meer op den voorgrond. Gebruikte hij salpeterzuur (s.g. 1,52) dan ontstond uitsluitend de stof s.p. 116—117°.

De tweede stof hield hij ten onrechte voor een dinitro-p-toluidine; van de derde stof, welke door ZINGEL¹⁾ krystallographisch onderzocht werd, gaf hij geen formule.

v. ROMBURGH²⁾ verkreeg evenals RIGGS bij behandeling van diaethyl-p-toluidine met salpeterzuur (s.g. 1,48 of 1,50) een licht-gele stof (s.p. 116—117°), het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitramine (I). De structuur werd, evenals die van het overeenkomstige methyl-nitramine (zie blz. 5), bewezen door de verbinding met loog te koken. Hierbij ontstond 3.5. dinitro-p- kresol (II), terwijl aethylamine ontweek. Door reductie met tin en zoutzuur ging het nitramine over in het 3.5. diamino-aethyl-p-toluidine (III)



v. ROMBURGH meende, dat het tweede product van RIGGS (s.p. 69—71°) het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitrosamine was.

Zijn onderstelling werd door GATTERMANN³⁾ als juist bewezen.

Deze verhitte 3. nitro-p-toluidine met aethyljodide en

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. 10, 417 (1885).

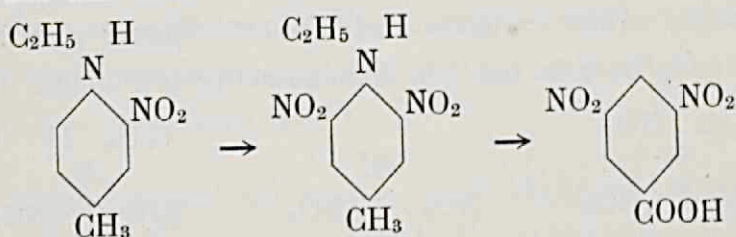
²⁾ Rec. 3, 408 (1884).

³⁾ B. 18, 1482 (1885).

absoluten alkohol in een toegesmolten buis op 120—130°. De inhoud werd met gec. zoutzuur uitgetrokken en in water uitgegoten, waarbij zich het 3. nitro-aethyl-p-toluidine in den vorm van roode naalden afscheidde (s.p. 58—59°).

Door reductie met tin en zoutzuur ontstond hieruit het 3. amino-aethyl-p-toluidine. Nitreering met salpeterzuur (s.g. 1,45), waarbij zorg gedragen werd, dat de temperatuur niet boven 30° steeg, deed een roode verbinding, het 3.5. dinitro-aethyl-p-toluidine (sp. 126—126°, 5), ontstaan.

De structuur werd op analoge wijze, als die van de methyl-verbinding (zie blz. 6), bewezen door omzetting in het 3.5. dinitro-benzoëzuur.

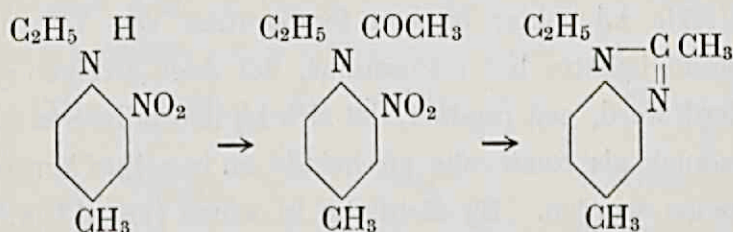


Door salpeterigzuur of door aethyl-nitriet werd de dinitro-verbinding genitroseerd tot een licht-gele stof (s.p. 77—78°), het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitrosamine (het product van RIGGS was waarschijnlijk niet geheel zuiver). Met salpeterzuur (s.g. 1,52) ontstond het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitramine.

NÖLTING ¹⁾ nitreerde het aethyl-p-toluidine opgelost in 20 deelen gec. zwavelzuur. Hij verkreeg hierbij het 2. nitro-aethyl-p-toluidine, een roode verbinding (s.p. 47—48°).

¹⁾ B. 19, 549 (1886).

NIEMENTOWSKI ¹⁾ bereidde het 3. nitro-aethyl-p-toluidine volgens een eenigszins gewijzigde methode van GATTERMANN. Hij gebruikte n.l. aethylbromide in plaats van aethyljodide. De reactie verliep vlot en de opbrengst steeg tot 90 0/0. Na acetyleering en daarop volgende reductie ontstond een benzimidazol, dat waarschijnlijk verontreinigd was met een kleine hoeveelheid eener aan zuurstof rijkere verbinding (zie blz. 7).



NORTON en LIVERMORE ²⁾ kookten het acetyl-aethyl-p-toluidine met salpeterzuur van 5—10 0/0. Hierdoor ontstond het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitramine, dat waarschijnlijk door nitrosamine verontreinigd was, daar het, in plaats van bij 116°, bij 106° smolt.

Hetzelfde nitramine ontstond ook door aethyl-propyl-p-toluidine te koken met salpeterzuur van 10 0/0. In dit geval werd de propyl-groep door de nitro-groep vervangen.

JAUBERT ³⁾ verkreeg het 2. nitro-aethyl-toluidine door 2. nitro-toluidine met aethyljodide te verhitten. Volgens hem is het een gele verbinding (s.p. 50°).

Reeds eenigen tijd met de nitreering van diaethyl-p-

¹⁾ B. 20, 1874 (1887).

²⁾ B. 20, 2271, (1887).

³⁾ Bl. [3] 21, 20 (1899).

toluidine bezig zijnde, kwam mij het proefschrift van ALFTHAN ¹⁾ in handen.

Deze verwarmde een oplossing van diaethyl-p-toluidine in verdund zwavelzuur met verdund salpeterzuur. Er ontstond het gele 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitrosamine (s.p. 77°), identiek aan dat van GATTERMANN (l. c.). De reactie verliep dus analoog met die bij het dimethyl-p-toluidine (zie blz. 17).

Werkte hij echter bij een temperatuur van 15°, dan ontstond behalve het nitrosamine, dat door afzuigen verwijderd werd, een product, dat zich bij neutraliseeren met ammoniak als roode olie afscheidde en in aether kon opgenomen worden. Bij distillatie in vacuo (12—13 m.M.) ging deze tusschen 159° en 160° over. Het residu ontleedde bij hogere temperatuur.

De olie werd door behandeling met rookend salpeterzuur omgezet in het bekende 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitramine (s.p. 116°). In verband met de gevonden analysecijfers beschouwde hij haar als 3. nitro-diaethyl-p-toluidine.

De nitratie van diaethyl-p-toluidine in twintigvoudig gewicht gec. zwavelzuur met een hoeveelheid gec. salpeterzuur, noodig vooreen dinitro-product, leverde drie verbindingen op.

De nitratie had plaats bij 5°. Na uitgieten in ijswater sloeg een vaste, gele stof neer, die na omkristallisatie uit alkohol bij 108° smolt en volgens analyse een dinitro-tolyl-aethyl-nitrosamine bleek te zijn.

Nadat de vloeistof gefiltreerd en daarop geneutraliseerd was, werd de bovendrijvende roode olie in aether opge-

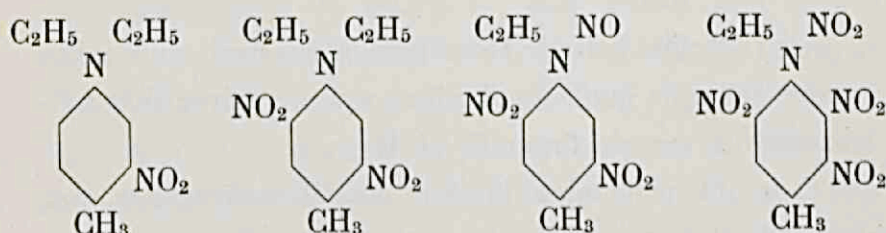
¹⁾ Diss. Genève (1909).

nomen. Spoedig zetten zich daaruit af roode kristallen van een dinitro-diaethyl-p-toluidine, bij 50° smeltend.

De overblijvende vloeistof, in vacuo (13 m.M.) gedistilleerd, ging bij 190° over en bleek te zijn een mono-nitro-diaethyl-p-toluidine.

De drie producten gingen alle, door koken met rookend salpeterzuur, over in een gele stof, volgens een stikstofbepaling een trinitro-tolyl-aethyl-nitramine (s.p. 98°).

ALFTHAN geeft in verband hiermede aan de verkregen lichamen onderstaande structuur-formules:



De beide nitro-groepen van het dinitro-product stonden, volgens hem, *para* ten opzichte van elkaar. Reductie met tin en zoutzuur zou n.l. een triamine doen ontstaan, dat met α naphтол behandeld een blauwe indophenol-kleurstof gaf.

HANTZSCH ¹⁾ vermeldt, dat het 3.5. dinitro-aethyl-p-toluidine (s.p. 127°) verkregen werd door, volgens ULLMANN en NADAI, den toluolsulfonzuren ester van 3.5. dinitro-p-kresol met aethylamine te koken.

REVERDIN ²⁾ verkreeg bij de nitreering van diaethyl-p-toluidine, behalve het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitramine, een kleine hoeveelheid 4. aethyl-nitramino 3.5. dinitro-benzoëzuur.

¹⁾ HANTZSCH B. 43, 1674 (1910).

LISTER Diss. Leipzig (1909) blz. 32.

²⁾ REVERDIN J. pr. Chem. 83, 168 (1911).

Eigen onderzoek.

HOOFDSTUK I.

NITRO-DERIVATEN VAN HET DIMETHYL-P-TOLUIDINE.

Aanvankelijk heb ik als uitgangsmateriaal voor mijne onderzoekingen kunnen gebruiken een vrij zuiver dimethyl-p-toluidine van de firma E. DE HAËN.

Toen dit niet meer in den handel verkrijgbaar was, bereidde ik het volgens de methode van STÄDEL ¹⁾.

Hiertoe verhitte ik het broomwaterstofzure zout van p-toluidine, verkregen door deze base met de berekende hoeveelheid eener broomwaterstof-oplossing van bekende sterkte op een waterbad tot droog in te dampen, met een kleine ($\pm 5\%$) overmaat methylalkohol gedurende acht uren in toegesmolten buizen op 150° . Daarop werden de buizen geopend — hierbij was geen spanning waar te nemen — en werd bij de vloeistof een sterke kali-oplossing (1 : 1) gebracht, waardoor zich het dimethyl-p-toluidine afscheidde. Na drogen met stukjes kali ging bij de gefractioneerde distillatie nagenoeg de geheele vloeistof tusschen 208° en 209° over. De opbrengst bedroeg ongeveer 90% .

¹⁾ B. 16, 29 (1883).

Ten einde het mogelijk aanwezige monomethyl-p-toluidine te verwijderen, voegde ik azijnzuuranhydride toe. Hierbij had geen warmte-ontwikkeling plaats. Na behandeling met verdunde loog werd gedistilleerd, waarbij na een kleinen voorloop de vloeistof tusschen 206° en 210° overging. De acetylverbinding van monomethyl-p-toluidine bleek dus niet aanwezig te zijn.

Smelt men het broomwaterstofzure zout van p-toluidine met grootere overmaat methylalkohol in — nu ontstaat *wel* spanning in de buizen — dan scheidt zich bij behandeling met sterke kali, behalve het vloeibare dimethyl-p-toluidine een vaste stof af. Ik zoog deze af op een zuigtrechter en trachtte de kali te verwijderen door met water na te spoelen. Hierbij loste de vaste stof zich echter onmiddellijk op. Ik kreeg haar terug door de waterige oplossing gedeeltelijk in te dampen en stukjes kali toe te voegen. Zij scheidde zich daarbij af als een olie, die spoedig vast werd.

Uit alcohol omgekristalliseerd, leverde zij fraaie witte kristallen, die bij ongeveer 225° ontleedden.

Ik vermoedde te doen te hebben met het trimethyl-p-toluidinebromide. Een broom- en een stikstofbepaling ¹⁾ bevestigden deze onderstelling.

0,4008 gr. stof verbruikten 17,56 cM³. Ag NO₃ 0,0999 Norm. (K₂ Cr O₄ als indicator).

0,6829 gr. stof verbruikten 29,58 cM³. Ag NO₃ 0,0999 Norm.

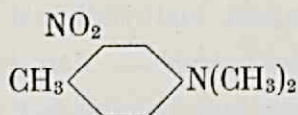
¹⁾ Deze analyses dank ik aan de welwillendheid van den Heer A. L. TH. MOESVELD, chem. cand.

0,1802 gr. stof gaven 9,45 cM³. stikstof bij 14° en 772 m.M.

0,1970 gr. stof gaven 10,24 cM³. stikstof bij 17° en 772 m.M.

Gevonden:		Berekend voor CH ₃ C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ Br:	
35,01	34,61	Br	34,74 %
6,24	6,10	N	6,09

Bereiding van het 2. nitro-dimethyl-p-toluidine.



27 Gram dimethyl-p-toluidine werd onder afkoeling in water opgelost in 175 cM³. zwavelzuur (s.g. 1,84). Verder loste ik iets meer dan de voor een mononitro-derivaat berekende hoeveelheid salpeterzuur, 15 cM³. (s.g. 1,40), op in 35 cM³. zwavelzuur. Zijn beide oplossingen op kamertemperatuur gekomen, dan plaatst men de eerste in een bak met ijs en zout en druppelt langzaam de tweede toe, onder voortdurend roeren, terwijl zorg gedragen wordt, dat de temperatuur niet boven 3° stijgt. Vervolgens laat men de vloeistof eenigen tijd staan en giet ze dan langzaam in een groote hoeveelheid ijswater uit, zoodat de temperatuur onder 30° blijft. Nu voegt men soda toe. Is de vloeistof nog slechts zeer zwak zuur, dan scheidt zich de oranje-roode nitro-verbinding af; deze drijft boven en kan gemakkelijk afgeschepd worden.

Voegt men opnieuw soda toe, tot de vloeistof alkalisch is, dan neemt zij plotseling een licht-gele kleur aan tengevolge van de zich fijn afscheidende nitro-verbinding.

Deze heeft zich den volgenden dag kristallijn afgezet en kan worden afgezogen, nadat men eventueel te veel toegevoegde soda en uitgekristalliseerd natriumsulfaat in water opgelost heeft.

Het ontstane 2. nitro-dimethyl-p-toluidine smelt na één omkristallisatie uit alcohol bij 36°. De opbrengst is quantitatief.

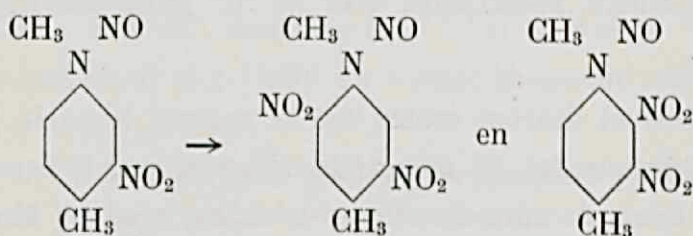
Deze monitro-verbinding werd nu verder genitreerd met verdund salpeterzuur (s.g. 1,20).

Daartoe loste ik 3 gram op in 40 cM³. van dit salpeterzuur en voegde eenige korrels natriumnitriet toe, teneinde de reactie te bespoedigen.

Na korten tijd begon een geel gekleurd product neer te slaan. Eenige uren later verdunde ik met water en bracht het neerslag op een zuigtrechter.

Het gele product, waarschijnlijk een nitrosamine, werd eenige malen uit alcohol omgekristalliseerd, doch smolt na drie omkristallisaties onscherp tusschen 100° en 103°.

Ik vermoedde te doen te hebben met het mengsel van 2.3. en 2.5. dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine, verkregen door PINNOW ¹⁾ bij de nitratie van 2. nitro-tolyl-methyl-nitrosamine.

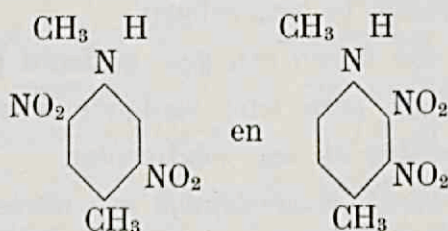


¹⁾ B. 30, 839 (1897).

Een stikstof bepaling had het volgende resultaat:
 0,1993 gr. stof gaven 32,8 cM³. stikstof bij 20°,5 en 757 mM.
 0,2005 „ „ „ 41,8 „ „ „ 21° „ 757 „
 Gevonden: Berekend voor CH₃C₆H₂(NO₂)₂N^{NO}CH₃:
 23,37 23,53 N 23,33 %

Met de bedoeling, de nitroso-groep af te splitsen, werd de stof gekookt met ijsazijn. Hierbij ontweken nitreuze dampen en bij bekoeling of door bijvoeging van water scheidde zich een rood product af, dat onscherp smolt bij 135°.

Dit zou dus moeten zijn een mengsel van:



Het gelukte mij inderdaad door kristallisatie, eerst uit aceton en vervolgens uit chloroform, deze beide dinitromonomethyl-p-toluidinen af te zonderen.

Het blijkt dus, dat bij de nitreering van het 2. nitro-dimethyl-p-toluidine een der CH₃ groepen, gebonden aan het N atoom, gemakkelijk door de NO groep vervangen wordt.

Ik besloot daarom ureum toe te voegen, teneinde het salpeterigzuur, dat bij de reactie optreedt, weg te nemen.

7,5 Gram 2. nitro-dimethyl-p-toluidine werd bij kleine hoeveelheden gebracht in 50 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,20) waarin 0,5 gr. ureum opgelost was.

Den volgenden dag was de vloeistof eenigszins roodbruin gekleurd, doch geen neerslag was ontstaan.

Ik voegde voorzichtig water toe; er begon, toen ongeveer 150 cM³. was bijgegoten, langzaam een oranje-bruine stof neer te slaan. Nadat deze zich had afgezet werd opnieuw langzaam water toegevoegd en sloeg wederom een hoeveelheid van dezelfde stof neer. Vervolgens werd afgezogen.

Bij toevoeging van water aan het filtraat bleef dit eerst helder, doch toen ongeveer 150 cM³. toegevoegd was, sloeg een roode stof neer. Met meer water sloeg opnieuw hiervan neer, terwijl ten slotte, bij neutralisatie met soda, een kleine hoeveelheid van het uitgangproduct zich afscheidde ¹⁾.

Het oranje-bruine product, zeer goed in kokenden alcohol oplosbaar, smolt bij 87°.

De roode stof smolt bij 103°. Zij gaf geen smeltpuntsverlaging met het reeds bekende 2.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine.

De structuur werd nader bevestigd, doordat ik haar in het nitrosamine omzette en na afsplitsing van de nitroso-groep het 2.5. dinitro-monomethyl-p-toluidine verkreeg.

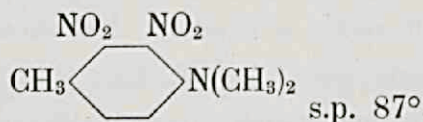
Daartoe loste ik 5 gram 2.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine op in 100 cM³. zoutzuur (s.g. 1,12) of wel in 100 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,20) en voegde langzaam, onder voort-

¹⁾ Loste ik in plaats van 0,5 gram ureum een grootere hoeveelheid — bijv. 2 gram — in het salpeterzuur op, dan bleef de nitreering achterwege. Den volgenden dag sloeg dan bij toevoeging van soda alleen het uitgangproduct neer.

durende afkoeling, 5 gram natriumnitriet toe. Er begon zich terstond een licht-geel neerslag af te zetten. Na eenige uren zoog ik af en kristalliseerde het uit een mengsel van alcohol en aceton om. Smeltpunt 124° .

Werd dit nitrosamine gedurende 5 à 6 uren met ijsazijn gekookt, dan splitste zich de nitroso-groep af en ontstond het 2.5. dinitro-methyl-p-toluidine (s.p. 184°).

De andere verbinding (s.p. 87°), was waarschijnlijk het nog onbekende 2.3. dinitro-dimethyl-p-toluidine.



Een analyse gaf het volgende resultaat:

0,173	gr. stof	gaven	27,8	cM ³ .	stikstof	bij	20 ^o ,5	en	774	mM.
0,1977	"	"	32,6	"	"	"	23 ^o ,5	"	770	"
0,1976	"	"	0,3492	gr.	CO ₂	en	0,0936	gr.	H ₂ O.	
0,1994	"	"	0,3505	"	"	"	0,0916	"	"	

Gevonden:				Berekend voor
				CH ₃ C ₆ H ₂ (NO ₂) ₂ N(CH ₃) ₂ :
	48,20	47,93	C	48,00 %
	5,26	5,10	H	4,89
18,59	18,70		N	18,66.

Ter bepaling van den stand der nitro-groepen zette ik de nieuwe verbinding om in het 2.3. dinitro-methyl-p-toluidine, waarvan de structuur was vastgesteld door PINNOW ¹⁾.

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 62, 505 (1900).

Men kan dit op twee manieren doen, n.l. door oxydatie met chroomzuur in azijnzure oplossing volgens VAN ROMBURGH ¹⁾, of wel door nitroseering en vervolgens afsplitsing van de nitroso-groep door koken met ijszijn.

Beide methoden werden gevolgd:

I. In de kokende oplossing van 2.3. dinitro-dimethyl-p-toluidine in ijszijn werd langzaam gebracht een gec. oplossing van een gelijke hoeveelheid chroomzuur, eveneens opgelost in ijszijn. Er had een heftige reactie plaats. Na uitgieten in water sloeg een stof neer, die na enkele omkristallisaties uit aceton bij 159° smolt en identiek bleek te zijn met het 2.3. dinitro-monomethyl-p-toluidine. De opbrengst was gering.

II. Om het nitrosamine te maken werd 4 gram 2.3. dinitro-dimethyl-p-toluidine opgelost in 80 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,20) en bij deze oplossing langzaam, onder afkoeling, 4 gram natriumnitriet gebracht. Er ontstond dadelijk een licht-geel neerslag. Na eenigen tijd werd afgezogen. Tweemaal omgekristalliseerd uit alcohol met een weinig aceton smolt het bij 125°. De opbrengst was quantitatief.

Ten einde uit het nitrosamine de mono-methylverbinding te krijgen, werd het gedurende 5 uren met ijszijn gekookt; daarna werd water toegevoegd en de neergeslagen stof uit alcohol omgekristalliseerd. Er ontstonden hierbij bruine, blauwachtig glanzende, kristallen s.p. 159°, die met 2.3. dinitro-monomethyl-p-toluidine geen smeltpuntsverlaging gaven.

¹⁾ Rec. 8, 248 (1889).

De moederloogen, ontstaan bij de kristalliseering van de 2.3. en 2.5. dinitroverbindingen en van hare respectieve nitrosaminen, werden tezamen verwerkt op het eindnitratie product, het 2.3.5. trinitro-4-tolyl-methyl-nitramine. Zij werden daartoe, nadat het oplosmiddel afgedistilleerd was, in ongeveer de tienvoudige hoeveelheid salpeterzuur (s.g. 1,49) opgelost.

Wanneer men deze oplossing op een waterbad verhit, begint bij 67° een heftige reactie, waarbij rood-bruine dampen ontwijken, welk feit reeds door SCHEPERS ¹⁾ gevonden was bij de bereiding van het tetranitro-phenyl-methylnitramine. De vloeistof werd nog eenigen tijd verder verwarmd, totdat de ontwikkeling der rood-bruine dampen begon te verminderen.

Daarop liet ik bekoelen en goot op ijs uit. Er sloeg een mooi licht-geel product neer, dat na omkristallisatie uit alcohol-aceton scherp smolt bij 157° en identiek bleek met het 2.3.5. trinitro-4-tolyl-methyl-nitramine, het eerst door PINNOW ²⁾ bereid door nitratie van het 2. nitro-dimethyl-p-toluidine.

In het historisch overzicht is reeds vermeld (blz. 18), dat volgens MORGAN en CLAYTON de nitratie van dimethyl-toluidine in gec. zwavelzuur slechts het mono-nitroproduct oplevert en dat bij uitgieting in vier volumina water één-dinitro-product en wel het roode 2.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine ontstaat.

¹⁾ Diss. Utrecht (1913) blz. 21.

²⁾ B. 30, 837 (1897).

Daar ik bij de nitreering van mono-nitro-dimethyl-toluidine met salpeterzuur (s.g. 1,20) *twee* di-nitro-derivaten vond, heb ik de proeven van MORGAN en CLAYTON herhaald.

Bij dimethyl-p-toluidine, opgelost in gec. zwavelzuur, liet ik ruim tweemaal de voor één nitro-groep berekende hoeveelheid salpeterzuur (s.g. 1,40), eveneens opgelost in gec. zwavelzuur, toedruppelen. In het begin moest vanwege de warmte-ontwikkeling met ijs en zout afgekoeld worden, maar nadat ong. de helft van het salpeterzuur was toegevoegd, steeg de temperatuur niet meer.

Na uitgieten in ijswater bleek het mono-nitro-product ontstaan te zijn, terwijl bij uitgieten in vier vol. water, waarbij de temperatuur tot ong. 40° steeg, het roode 2.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine zich vormde. Het isomeer heb ik niet kunnen aantoonen. Wel ontstaan, als in nog minder water uitgegoten wordt, zoodat de temp. tot 60° à 80° stijgt in toenemende mate het 2.5. dinitro-methyl-p-toluidine en ook het overeenkomstig nitrosamine.

Ik kan hieraan toevoegen, dat het ontbreken van het isomeer niet samenhangt met de verhoogde temperatuur.

Ik heb n.l. het 2. nitro-dimethyl-p-toluidine met salpeterzuur (s.g. 1,20) ook bij een temperatuur van 40° genitreerd.

Het kolfje werd daartoe, nadat het nitro-dimethyl-toluidine en een weinig ureum in het salpeterzuur waren opgelost, in een waterbad van 40° gebracht. Na eenige minuten nam de vloeistof een donkere kleur aan.

Ik koelde nu snel af en voegde water toe. Er sloegen achtereenvolgens de beide di-nitro-producten neer, evenals bij de proeven, waarbij niet verhit werd.

De scheiding der beide di-nitro-producten, door meer of minder toevoeging van water, bleek mij verre van quantitatief. Een gedeelte van het oranje-bruine isomeer (2.3. dinitro-) wordt tegelijk met het roode (2.5. dinitro-) neergeslagen en wanneer de hoeveelheid oranje $\frac{1}{5}$ bedraagt van de hoeveelheid rood, is scheiding onmogelijk. Er slaat dan bij toevoeging van water niet eerst een oranje-, doch uitsluitend een roode stof (een mengsel der twee isomeeren) neer.

Ik heb hiervoor eenige proeven genomen, waarbij ik uitging van de beide isomeeren, die door herhaalde kristallisatie een scherp smeltpunt gaven.

200 m.gr. oranje en 200 m.gr. rood werden opgelost in 10 c.M³. zoutzuur (25 $\frac{0}{10}$). Door zeer voorzichtige toevoeging van water en voortdurend afzuigen van het neerslag, voerde ik de scheiding zoo nauwkeurig mogelijk uit.

Ik kreeg ten slotte:

167 m.gr. oranje en 230 m.gr. rood.

Hieruit blijkt dus, dat ong. 30 m.gr. oranje tegelijk met het roode is neergeslagen. Toen ik de hoeveelheid oranje geringer nam, werd de scheiding nog onnauwkeuriger.

150 m.gr. oranje en 300 m.gr. rood, opgelost in 10 cM³. zoutzuur, gaven na de scheiding:

1^e Proef: 79 m.gr. oranje en 358 m.gr. rood.

2^e Proef: 80 " " " 361 " " .

Toen ik uitging van 100 m.gr. oranje en 500 m.gr. rood, sloeg alleen een rood product neer.

Bij gelijke hoeveelheden is dus de scheiding door middel van water vrij nauwkeurig. De onnauwkeurigheid

neemt toe naarmate de hoeveelheden oranje- en roode stof verschillen.

De moeilijkheid van deze scheiding wordt veroorzaakt door het geringe verschil in basisch karakter der beide nitro-verbindingen.

Ik kan hieraan nog toevoegen, dat ik getracht heb het 2.5. en het 2.3. dinitro-methyl-toluidine in plaats van door kristallisatie uit aceton en chloroform (blz. 34), door middel van een zuur van elkaar te scheiden. Beide verbindingen waren veel minder basisch dan de overeenkomstige dimethyl-derivaten, zoodat ik ze in ijsazijn oploste. Door toevoeging van water was geen scheiding te krijgen.

Nadat dus de structuur van de nieuwe verbinding was bepaald, door omzetting in het 2.3. dinitro-monomethyl-p-toluidine, heb ik een enkele poging gedaan om deze laatste stof door methyleering in de eerste over te voeren.

Eén gr. 2.3. dinitro-methyl-p-toluidine werd daartoe met 1 gr. methyljodide en 5 gr. methylalkohol in een toegesmolten buis 6—8 uur verhit op 120—130°. De stof bleek daarbij niet veranderd te zijn.

Ook met dimethyl-sulfaat nam ik eenige proeven.

Ik werkte met een methylalkoholische oplossing volgens REVERDIN ¹⁾ als ook met onverdund dimethyl-sulfaat als MORGAN en CLAYTON. ²⁾

Ik slaagde er echter niet in de mono-methyl-verbinding te methyleeren.

¹⁾ J. pr. Chem. 84, 555 (1911).

²⁾ J. Chem. Soc. 97, 2645, (1910).

De stand der nitro-groepen schijnt dus, zooals REVERDIN (l.c.) opmerkt, van invloed te zijn op de methyleering.

De reeds meermalen besproken 2.3. en 2.5. dinitromonomethyl-p-toluidinen werden door mij gemaakt volgens PINNOW ¹⁾, of volgens de eenigszins gewijzigde methode van SOMMER ²⁾.

Volgens hen zou bij de nitratie van dimethyl-p-toluidine in gec. zwavelzuur met een overmaat salpeterzuur, een mengsel van 2.3. en 2.5. dinitro-4-tolyl-methyl-nitramine ontstaan.

SOMMER ³⁾, die dit mengsel met ammoniak behandelde, hield gele kristallen over (s.p. 122°), welke met phenol gekookt 2.5. dinitro-monomethyl-p-toluidine gaven en die hij daarom voor het overeenkomstige nitramine hield.

Een analyse werd echter door hem niet gemaakt.

Er rees bij mij twijfel of bij deze werking nitraminen zouden ontstaan zijn; ik vermoedde veeleer met nitrosaminen te doen te hebben.

In de benzolkern bevinden zich n.l. drie waterstofatomen (2, 3 en 5), welke bij nitreering kunnen worden vervangen en wij zouden dus volgens PINNOW voor het geval komen te staan, dat een nitro-groep in de amino-groep kwam, voordat alle vervangbare H-atomen van de kern gesubstitueerd waren.

Ik besloot dus het na de nitreering ontstane mengsel

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 62, 507 (1900).

²⁾ » » » » 67, 520 (1903).

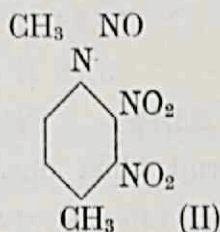
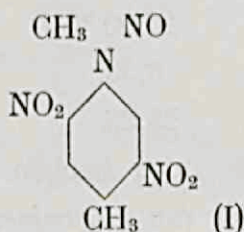
³⁾ » » » » 67, 544 (1903).

te onderzoeken en volgde ter bereiding de oorspronkelijke methode van PINNOW.

33 Gram dimethyl-p-toluidine werd opgelost in 183 cM³. zwavelzuur (s.g. 1,84) en bij een temp. van 0° tot -5° genitreerd met 25 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,40), opgelost in 50 cM³. zwavelzuur (s.g. 1,84). Het mengsel werd uitgegoten in 627 cM³. water, waarna ik 99 cM³. kleurloos salpeterzuur (s.g. 1,40) langzaam toevoegde. Nadat ongeveer 1/4 ged. van het zuur was bijgegoten, wierp ik een korreltje natriumnitriet in de vloeistof.

Na twee dagen was de vloeistof nog helder. Nog een weinig nitriet werd bijgevoegd en nu had zich weer twee dagen later een dik rood-bruin neerslag afgezet, terwijl de vloeistof rook naar salpeterigzuur. Dit neerslag werd eenmaal uit alcohol omgekristalliseerd en smolt zeer onscherp. De stof zag er, met het bloote oog gezien, niet homogeen uit.

Er bevonden zich in de gele kristal massa, kleine licht-oranje gekleurde naaldjes. Het gelukte mij door slibben met water een kleine hoeveelheid naaldjes af te zonderen. Deze werden eenmaal uit alcohol omgekristalliseerd en vormden toen lange gele naalden, die bij 124° smolten en met (I) *geen*, daarentegen met (II) *wel* een smeltpunts-verlaging gaven.



Daar herhaalde kristallisatie uit alcohol waarschijnlijk geen resultaat zou opleveren — PINNOW B, 30, 839 (1897) — loste ik een gedeelte van de massa op in een groote hoeveelheid aceton en liet langzaam indampen.

Na eenige dagen begonnen zich groote, eenigszins rood gekleurde kristallen af te zetten. Ik nam ze uit de vloeistof, waarna ik deze verder liet indampen. Er zetten zich weer dezelfde groote kristallen af, die ik opnieuw verwijderde.

Nadat deze bewerking eenige malen herhaald was, begonnen zich, naast de groote kristallen, kleine gele naaldjes af te zetten. Deze beide soorten van kristallen werden uitgezocht. Ten slotte verkreeg ik een belangrijke hoeveelheid groote kristallen en een geringe hoeveelheid kleine naaldjes. Deze werden afzonderlijk omgekristalliseerd uit alcohol-aceton. Beide smolten bij 124° , doch gaven gemengd een sterke depressie.

De eerste stof bleek identiek met (I) en de tweede met (II). Vervolgens maakte ik van de eerste stof nog een analyse:

0,2486 gr. stof gaven 50 cM³. stikstof bij 16° en 760 mM.

0,2244 " " " 46,2 " " " 17° " 748 "

0,2426 " " " 0,3578 gr. CO₂ en 0,0827 gr. H₂O.

Gevonden: Berekend voor $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}^{\text{CH}_3}_{\text{NO}}$:

	40,22 C	40,00 %
	3,78 H	3,33
23,33 23,44	N	23,33

Hieruit blijkt dus, dat wij te doen hebben met een mengsel van *nitrosaminen* en niet van *nitraminen*.

Bij een tweede bereiding van het mengsel werden de omstandigheden eenigszins gewijzigd. Ik gebruikte hierbij salpeterzuur (s.g. 1,40), gemaakt uit geel salpeterzuur (s.g. 1,49). Na twee dagen was in de vloeistof een rood neerslag ontstaan. Dit werd afgezogen en de vloeistof aan zichzelf overgelaten. Den volgenden dag had zich weer een rood neerslag afgezet. Dit werd eveneens afgezogen. Een dag later was een dik geel neerslag ontstaan, terwijl de vloeistof rook naar salpeterigzuur. Na afzuigen gaf het filtraat met soda geen troebeling meer.

De beide eerste roode neerslagen bleken te bestaan uit een mengsel van 2.3- en 2.5. dinitro-monomethyl-p-toluidine en wel van de laatste verbinding het meeste.

Lost men n.l. het roode neerslag in aceton op en laat langzaam indampen, dan zetten zich dikke roode naalden af, die bij 184° smelten en dus uit de bijna zuivere 2.5. dinitro-verbinding bestaan. De moederloog blijkt een kleine hoeveelheid 2.3. dinitro-monomethyl-p-toluidine te bevatten, dat na eenige omkristallisaties uit chloroform bij 159° smelt.

Het gele neerslag, dat zich op den 3^{en} dag had afgezet, bevatte weer de beide nitrosaminen.

De meerdere of mindere bruin-kleuring van het nitrosamine-mengsel, dat in zuiveren toestand lichtgeel is, blijkt dus veroorzaakt door de aanwezigheid der monomethyl-verbindingen.

Ook bij de bereiding van het 3.5. dinitro-dimethyl-toluidine verkreeg ik een ander resultaat dan PINNOW en ALFTHAN (blz. 17).

Dezelfde methode volgend, loste ik 7 cM³. dimethyltoluidine op in 50 cM³. verdund zwavelzuur (1 vol. s.g. 1,84 op 3 vol. water) en voegde daarna water toe tot 100 cM³. Hierbij bracht ik 150 cM³. kleurloos salpeterzuur van 30 0/0. Er had niet de minste temperatuurstijging plaats en na eenige uren was geen verandering te bespeuren.

PINNOW, die dadelijk een temp.-stijging van ong. 5° kreeg, had dus waarschijnlijk geel salpeterzuur gebruikt. Ik voegde nu een weinig natriumnitriet toe. Spoedig begon de vloeistof zich donker te kleuren en sloeg een oranje product neer. Dit bleek te zijn een mengsel van 3.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine en van het overeenkomstig nitrosamine, gemakkelijk te scheiden door ligroïne, waarin laatstgenoemde stof niet oplost.

Verhitte ik tot 40°, dan had er, indien te voren een weinig ureum toegevoegd was, niet de minste inwerking plaats. Ik wierp er eenige korrels natriumnitriet in en nu ontstonden weer dezelfde producten en niet uitsluitend het nitrosamine, zooals ALFTHAN opgeeft.

Het smeltpunt van 3.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine vond ik 99—100°. (PINNOW geeft op 95°)¹⁾.

Een stikstof bepaling had het volgende resultaat:

0,2106 gr. stof gaven 33 cM³. stikstof bij 13° en 766 mM.

Gevonden: Berekend voor CH₃C₆H₂(NO₂)₂N(CH₃)₂:

18,58	N	18.66 0/0
-------	---	-----------

¹⁾ In B. 43, 1674 (1910) deelt HANTZSCH zonder meer mede, door behandeling van den toluolsulfonzuren ester van 3.5. dinitro-p-kresol met dimethylamine, het 3.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine (s.p. 50°) verkregen te hebben. Was een analyse hier overbodig geweest?

Inwerking van aminen op 2.3. dinitro-dimethyl-p-toluidine.

Daar deze nieuwe verbinding twee ortho-standige nitro-groepen bevatte, meende ik, dat het niet zonder belang was te beproeven, door inwerking van ammoniak en van verschillende aminen, ééne daarvan te substitueeren.

Hierdoor toch kon, op een andere wijze, dan door PINNOW ¹⁾ was geschied, de ortho-stand der nitro-groepen worden vastgesteld, waarbij tevens de meerdere of mindere beweeglijkheid der te vervangen nitro-groep zou blijken.

Een overzicht van de litteratuur van deze „Laubenheimersche reactie” is te vinden in het proefschrift van J. H. SCHEPERS ²⁾; wij bepalen ons hier dus tot een samenvatting van SOMMER's uitvoerige verhandeling ³⁾.

Deze onderzocht de inwerking van ammoniak en van verschillende, zoowel aliphatische als aromatische, aminen op 2.3.5. trinitro-methyl-p-toluidine en het daarvan afgeleide nitrosamine en nitramine.

De nitro-groep op de plaats (2) werd gesubstitueerd, terwijl door methylamine bovendien nog de nitraminogroep werd aangetast. Bij ammoniak, methyl- en dime-thylamine was het noodzakelijk bij 100° onder druk te werken.

Deze moeilijke vervangbaarheid van de nitrogroep (2), door SOMMER toegeschreven aan „sterische belemmering”

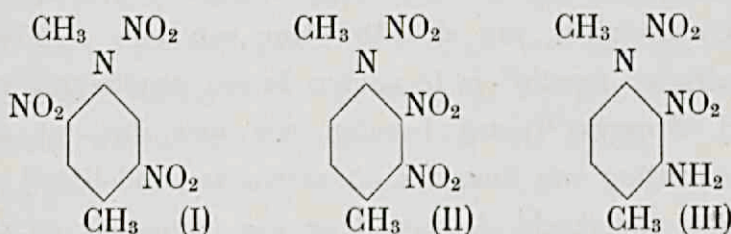
¹⁾ J. pr. Chem. [2], 62, 505 (1900).

²⁾ Diss. Utrecht (1913).

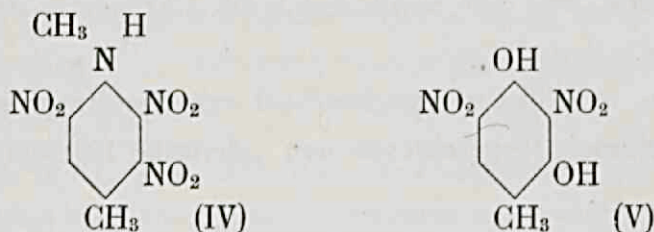
³⁾ J. pr. Chem. [2] 67, 513 (1903).

der methyl-groep in de kern, bleek ook, toen het mengsel der nitraminen (I) en (II) — volgens mij der „nitrosaminen” (zie blz. 44) — door hem met ammoniak in een toegesmolten buis verhit werd.

Het nitramine (II) zou daarbij in (III) overgegaan zijn, dat zich uit de moederloog na een langdurig staan afscheidde in den vorm van vuile kristallen, die niet gereinigd konden worden. Zij zouden zich gemakkelijk in zoutzuur oplossen, terwijl ammoniak uit deze zoutzure oplossing slechts een harsachtige massa neersloeg.



Hier worde nog vermeld, dat door SOMMER bij koken van 2.3.5. trinitro-methyl-p-toluidine (IV) met kali *wel* methylamine-reuk werd waargenomen, doch dat het te verwachten dinitro-kresorcine (V), tengevolge van verharsing niet aan te toonen was.



Slechts als de nitro-groep (2) door een amine-rest vervangen was, trad substitutie door de OH-groep in.

Ik kon dus verwachten, dat de substitutie van de nitro-groep (2) in het 2.3. dinitro-dimethyl-p-toluidine niet vlot zou gaan.

Nadat ik, volgens voorschrift van SOMMER, ammoniak had laten inwerken op 2.3.5. trinitro-methyl-p-toluidine en wel met hetzelfde resultaat als hij, paste ik dezelfde bewerking toe op 2.3. dinitro-dimethyl-p-toluidine.

0,5 Gram van de dinitro-verbinding werd met 5 cM³. alcohol en 5 cM³. ammoniak (s.g. 0,91) eenige uren in een drukfleschje in een kokend waterbad verhit. Na afkoeling kristalliseerde de oorspronkelijke verbinding uit. De vloeistof was echter lichtrood gekleurd.

Ook de inwerking van alcoholische oplossingen van aminen gaf geen gunstig resultaat.

Zoo werd 1 gram stof met 10 cM³. alcoholische methylamine-oplossing (10 %) in een drukfleschje verhit, zonder dat de nitro-groep (2) aangetast werd.

Hetzelfde geschiedde met een 15 % oplossing van dimethylamine.

Naarmate de aminen meer geconcentreerd werden genomen, was een sterker roodkleuring der vloeistof opvallend; aantasting der nitro-groep kon ik echter niet constateeren.

Voorts werd 1,5 gram met 15 cM³. alcohol en 3 cM³. aethylamine (33 %) in een drukfleschje gedurende een uur op 100° verhit. De vloeistof was toen donkerrood gekleurd, doch bij bekoeling scheidde zich de oorspronkelijke verbinding af. Deze werd afgezogen en de moederloog langzaam ingedampt, waarbij alleen de oorspronkelijke verbinding uitkristalliseerde.

Een proef, genomen met 5 cM³. van dit aethylamine gaf hetzelfde resultaat.

Ook de inwerking van aniline werd door mij onderzocht, daar deze volgens SOMMER zelfs zeer gemakkelijk op trinitro-methyl-p-toluidine inwerkt, zooals ik ook kon constateeren.

Twee gram van de dinitro-verbinding werd onder verhitting in 12 cM³. alcohol opgelost en hierbij 3 cM³. aniline gevoegd. Ik bespeurde niet de geringste inwerking. Vervolgens werd een uur gekookt. Bij afkoeling bleef de vloeistof helder, door krassen met een staafje zette zich de oorspronkelijke verbinding af.

Niet alleen met 2.3. dinitro-dimethyl-, doch ook met 2.3. dinitro-monomethyl-p-toluidine werden eenige proeven genomen.

Zoo werd deze stof op dezelfde, hierboven beschreven, wijze met ammoniak, met methyl- en met dimethylamine behandeld, zonder dat eenige andere inwerking te bespeuren viel, dan een geringe roodkleuring.

Uit deze proeven blijkt dus, dat de nitro-groep (2) zeer vast met de kern verbonden is.

Losser wordt de band, als men op de plaats (5), *para* ten opzichte van (2), een 3^e nitro-groep invoert.

SOMMER meende, dat de moeilijke vervangbaarheid van de nitro-groep (2) veroorzaakt werd door „sterische belemmering” van de naburige methyl-groep.

Daar mij een kleine hoeveelheid, in het laboratorium bereid, 2.3. dinitro-aniline ter beschikking stond, zoo

besloot ik te onderzoeken of hierin *wel* de nitro-groep te vervangen was.

0,5 Gram 2.3. dinitro-aniline werd met 5 cM³. alkohol en 5 cM³. ammoniak (s.g. 0,91) gedurende een uur in een drukfleschje in een bad met kokend water verhit. De verbinding bleek hierdoor niet veranderd te zijn.

Uit al deze proeven blijkt dus, dat men van den regel van LAUBENHEIMER, ter bepaling van de structuur, slechts met de grootste voorzichtigheid kan gebruik maken.

HOOFDSTUK II.

NITRO-DERIVATEN VAN HET DIAETHYL-P-TOLUIDINE.

Als uitgangsmateriaal gebruikte ik aanvankelijk een vrij zuiver diaethyl-p-toluidine, afkomstig van de firma E. DE HAËN.

Toen ook dit niet meer verkrijgbaar was, bereidde ik het volgens de methode van Riggs ¹⁾.

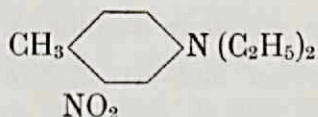
20 Gram p-toluidine bracht ik in een kolfje, waarin zich 50 gr. aethylbromide bevond. Hierbij trad een sterke afkoeling — ongeveer 20° — op. Ik verwarmde nu langzaam in een waterbad tot 40°. Na 10 à 15 minuten scheidde zich een kristallijne massa af. Vervolgens hield ik het kolfje nog eenige uren op 40° en voegde toen sterke kali toe. Er scheidde zich een roode olie af, die met stukjes kali gedroogd en vervolgens gefractioneerd werd, waarbij bijna alles tusschen 227° en 229° overging. Het bleek zuiver diaethyl-p-toluidine te zijn, daar bij toevoeging van azijnzuuranhydride geen warmte-ontwikkeling intrad.

Deze warmte-ontwikkeling is bij het mono-aethyl-p-

¹⁾ Diss. Göttingen (1883).

toluidine aanmerkelijk. Bracht ik hiervan 5 cM³. in een reageerbuis en voegde 3 cM³. azijnzuuranhydride toe, dan steeg de temperatuur ongeveer 90°.

Bereiding van het 2. nitro-diaethyl-p-toluidine.



Deze verbinding werd verkregen door nitreering van diaethyl-p-toluidine, opgelost in een 12-voudige hoeveelheid geconcentreerd zwavelzuur.

Ik loste daartoe 33 gr. diaethyl-p-toluidine op in 400 gr. zwavelzuur (s.g. 1,84) en druppelde, terwijl de temperatuur beneden 0° gehouden werd, een mengsel van 20 gr. salpeterzuur (s.g. 1,40) en 60 gr. zwavelzuur (s.g. 1,84) toe.

Na een uur goot ik uit in een groote hoeveelheid ijswater, zoodat de temperatuur niet boven 25° steeg. Vervolgens neutraliseerde ik met soda, waarop zich een roode olie afscheidde, die ik opnam in benzol. Daarop werd de benzol afgedistilleerd en vervolgens bij verminderden druk de achterblijvende roode olie overgehaald.

Behalve een zeer geringe voor- en naloop ging deze bij een druk van 40 mM. bij 215° over. De opbrengst bedroeg 30 gram.

In overeenstemming met de resultaten, verkregen bij de overeenkomstige dimethylverbinding, bleek bij nitratie met de dubbele hoeveelheid salpeterzuur, mits ik zorgde — wat ALFTHAN blijkbaar niet deed (zie blz. 28) — dat de temperatuur bij het uitgieten in ijswater laag bleef, slechts de mono-nitro-verbinding ontstaan te zijn.

Alvorens een analyse te maken fractioneerde ik de olie nogmaals. Kookpunt 195° bij 17 mM. (ALFTHAN geeft op 190° bij 13 mM).

Ik heb tevergeefs getracht de vloeistof tot kristallisatie te brengen. Bij afkoeling in ijs en keukenzout werd zij dik vloeibaar en in vloeibare ammoniak zelfs glazig vast, zonder dat na krassen met een glasstaaf kristallen ontstonden.

Een stikstof-bepaling gaf het volgende resultaat:

0,2238 gr. stof gaven $25,1 \text{ cm}^3$ stikstof bij $12^{\circ},7$ en 772 mM.

Gevonden:	Berekend voor $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:
13,42	N 13,46 %

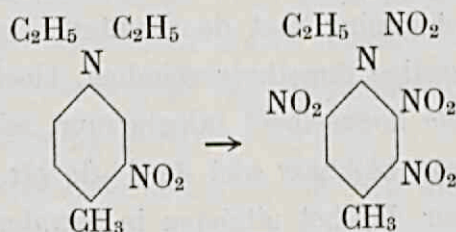
De elementair-analyse veroorzaakte eenige moeite, daar de stof onregelmatig verbrandde. Ik nam daarom een lang porseleinen schuitje en mengde de stof met veel fijn koperoxyde:

0,1822 gr. stof gaven 0,4218 gr. CO_2 en 0,1276 gr. H_2O .

0,1818 " " " 0,4213 " " " 0,1292 " "

Gevonden:	Berekend voor $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:
63,14	63,20 C 63,42 %
7,78	7,90 H 7,75

Ik trachtte nu deze verbinding te nitreeren met geconcentreerd salpeterzuur tot 2.3.5. trinitro-tolyl-aethyl-nitramine.



Twee cm^3 . ervan werd onder voortdurende afkoeling

gedruppeld in 20 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,49). Er heeft daarbij een heftige reactie plaats. Vervolgens werd, evenals bij de overeenkomstige dimethyl-verbinding, de vloeistof eerst op een waterbad voorzichtig verhit en daarna aan de kook gebracht. Bij uitgieten in water ontstond slechts een gering en sterk kleverig neerslag.

Een meer bevredigend resultaat verkreeg ik door de roode olie eerst op te lossen in ijsazijn.

Twee cM³., opgelost in 2 cM³. ijsazijn, liet ik langzaam druppelen in 30 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,49). Daarop werd de vloeistof zacht verwarmd en toen tot den volgenden dag aan zichzelf overgelaten.

Bij uitgieten op ijs ontstond een gering geel neerslag, dat na omkristallisatie uit alcohol bij 95° smolt (ALFTHAN geeft op s.p. 98°).

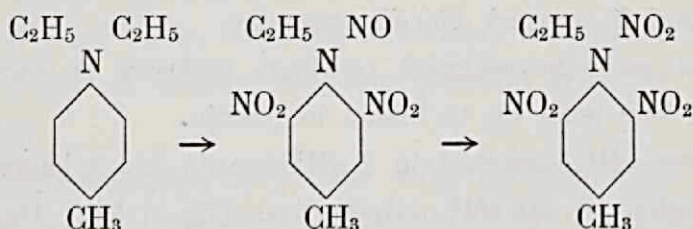
Daar deze nitreeringen zoo slecht gelukten, onderzocht ik of de nitreering van diaethyl-p-toluidine met geconcentreerd salpeterzuur tot het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitramine, reeds door v. ROMBURGH ¹⁾ bereid, vlot ging. Het bleek mij, dat ook deze reactie, in tegenstelling met de nitreering van het dimethyl-p-toluidine, een slechte opbrengst geeft.

Ik nitreerde zoowel direct in tienvoudig volume salpeterzuur (s.g. 1,49), als wel na eerst het diaethyl-toluidine opgelost te hebben in ijsazijn. In het laatste geval was de opbrengst iets beter, doch steeds ontstond bij uitgieten in ijswater een eenigszins kleverig neerslag. Eenmaal kreeg ik uit 3,5 gr. uitgangproduct een op-

¹⁾ Rec. 3, 408 (1884).

brengst van 2,5 gram, doch meestal ontstond veel minder.

Ik trachtte toen door te nitreren met salpeterzuur van geringere concentratie eerst het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitrosamine te verkrijgen en dit vervolgens met geconcentreerd salpeterzuur in het nitramine om te zetten.



Ik begon met gebruik te maken van vrij geconcentreerd salpeterzuur (s.g. 1,40).

Vijf cM³. diaethyl-p-toluidine werd langzaam gedruppeld in 50 cM³. van dit salpeterzuur, dat zich bevond in een bekersglas afgekoeld in ijswater. Nadat alles bijgedruppeld was, werd het bekersglas in een waterbad langzaam verwarmd. Plotseling ontstond een sterke gasontwikkeling in de vloeistof en werd de geheele inhoud met geweld uit het bekersglas geslingerd.

Een tweeden keer ging ik uit van 2 cM³. en voordat ik de vloeistof in het waterbad verwarmde, wierp ik er eenige stukjes puimsteen in ten einde een plotselinge gasontwikkeling te vermijden. Toen de temperatuur van de vloeistof tot ongeveer 75° was gestegen, begon zij zich opeens donker te kleuren. Hoewel ik het bekersglas snel in een bak met ijswater bracht, trad wederom een explosie in.

Het salpeterzuur van de gebruikte concentratie blijkt dus sterk oxydeerend te werken. Toch liet zich hier-

mede het *dimethyl-p-toluidine* zeer goed nitreeren, zooals uit het volgende blijkt.

Vijf cM^3 . *dimethyl-p-toluidine* werd daartoe opgelost in 50 cM^3 . van dit salpeterzuur en daarop, als bij de *diaethyl-*verbinding, langzaam verwarmd. Bij ongeveer 65° begon een heftige reactie, die echter door afkoeling in ijswater te matigen was.

Er scheidde zich toen een mooie, licht-gele stof af — het 3.5. dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine — die eenmaal uit alcohol omgekristalliseerd, bij 126° smolt.

Uit deze reacties blijkt dus ten duidelijkste, dat de *diaethyl-*verbinding veel gemakkelijker ontleed wordt dan de *dimethyl-*.

Ten einde explosies te vermijden volgde ik de methode van ALFTHAN ¹⁾.

Tien cM^3 . *diaethyl-p-toluidine* loste ik op in 70 cM^3 . verdund zwavelzuur (1 vol. s.g. 1,84 op 3 vol. water). Bij de koude oplossing goot ik een mengsel van 100 cM^3 . water en 100 cM^3 . salpeterzuur (s.g. 1,40). Laat men de vloeistof aan zichzelf over, dan ziet men geen inwerking optreden. Door verwarming ontstaat bij ongeveer 76° een troebeling, gevolgd door een heftige gasontwikkeling. Koelt men daarop de vloeistof in ijswater af, dan gaat de reactie heftig door, waarbij zich een olie afscheidt. Bij bekoeling wordt deze vast en blijkt te zijn het 3.5. dinitro-tolyl-aethyl-nitrosamine.

Gemakkelijk ontstond dit op de volgende wijze.

Vijf cM^3 . *diaethyl-p-toluidine* bracht ik in 50 cM^3 . sal-

¹⁾ Diss. Genève (1909) blz. 33.

peterzuur (s.g. 1,30) en voegde langzaam natriumnitriet toe. De vloeistof warmde zich op en bij ongeveer 40° begon een heftige reactie, die ik matigde door in water af te koelen. Een olie scheidde zich af, die na eenige oogenblikken vast werd en het zuivere nitrosamine bleek te zijn. Het smeltpunt lag na één omkristallisatie bij 76° .

Opbrengst 6,5 gram.

Dit nitrosamine voerde ik in het nitramine over, door het op te lossen in de 10-voudige hoeveelheid salpeterzuur (s.g. 1,49), waaraan een weinig gec. zwavelzuur was toegevoegd.

Na eenige uren goot ik uit in ijswater, waarbij het 3.5 dinitro-tolyl-aethyl-nitramine zich in bijna kleurlooze kristallen afscheidde. Het smolt na één omkristallisatie bij $114-115^{\circ}$. Opbrengst 5 gr. uit 5 gr. nitrosamine.

Dezelfde behandeling paste ik nu toe op het 2. nitro-diaethyl-p-toluidine.

Twee cm^3 . werd opgelost in 20 cm^3 . salpeterzuur (s.g. 1,30) en langzaam 2 gr. natriumnitriet toegevoegd. De temperatuur steeg eenige graden. Toen ik het beker-glas voorzichtig in een waterbad verwarmde, begon plotseling een heftige reactie. Ik koelde terstond in water af. Er scheidde zich een olie af, die na eenigen tijd vast werd.

Na twee omkristallisaties uit alcohol-aceton kreeg ik licht-gele kristallen (s.p. 84°).

Ik had dus waarschijnlijk met een nitrosamine te doen.

Een stikstof-bepaling leverde het volgende resultaat:
 0,1992 gr. stof gaven 37,5 cm^3 . stikstof bij 17° en 764-mM.
 0,2042 „ „ „ 38,55 „ „ „ $17^{\circ},8$ „ 763 „

Gevonden:		Berekend voor $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}^{\text{C}_2\text{H}_5}_{\text{NO}}$:	
21,89	21,81	N	22,09 %

Bij deze reactie is dus één nitro-groep in de kern getreden.

Nam ik salpeterzuur (s.g. 1,35), dan verliep de reactie op gelijke wijze.

Hetzelfde nitrosamine werd nog volgens een andere methode verkregen, namelijk door nitreering van diaethyl-p-toluidine in gec. zwavelzuur met ruim de voor invoering van twee nitro-groepen berekende hoeveelheid salpeterzuur, gevolgd door uitgieten in water, zoodat sterke temperatuursstijging plaats greep.

Bij 10 cM³. diaethyl-p-toluidine in 105 cM³. zwavelzuur (s.g. 1,84) druppelde ik een mengsel van 15 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,40) en 45 cM³. zwavelzuur. De temperatuur hield ik onder 0°. Na eenigen tijd goot ik 10 cM³. van de vloeistof langzaam in 40 cM³. water uit. De temperatuur steeg tot 40°; ik zag echter geen verandering optreden. Goot ik daarop nog 10 cM³. vloeistof toe, waardoor de temperatuur tot 80° steeg, dan trad plotseling een troebeling op en een ontwikkeling van nitreuze dampen. Langzaam zette zich daarop een licht-roode kristalkoek af.

Deze overgoot ik met zoutzuur (s.g. 1,19). Een gedeelte loste op en bij verdunning ontstond in die oplossing een rood neerslag. Tweemaal omgekristalliseerd uit alcohol, smolt het bij 105°.

Het gedeelte, dat niet in zoutzuur was opgenomen, loste ik op in aceton. Bij verdamping bleven bruin-gele kristallen achter, die na omkristallisatie uit alcohol, bij

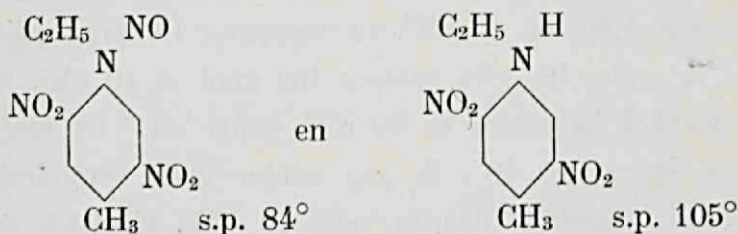
83° smolten en identiek bleken met het bovenbeschreven dinitro-tolyl-aethyl-nitrosamine.

Een stikstof-bepaling van de roode stof (s.p. 105°) had het volgende resultaat:

0,2088 gr. stof gaven 33,1 cM³. stikstof bij 16° en 770 mM.
0,2046 " " " 32,5 " " " 16° " 772 "

Gevonden: Berekend voor $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix}$:
18,64 18,73 N 18,67 %

In verband met de nitreering van dimethyl-p-toluidine (blz. 39), waarbij na uitgieten in een geringe hoeveelheid water, 2.5. dinitro-methyl-p-toluidine en het overeenkomstig nitrosamine ontstonden, vermoedde ik hier te doen te hebben met:



De eerste stof bleek inderdaad het nitrosamine te zijn van de tweede, daar het mij gelukte haar door koken met ijsazijn in de tweede om te zetten.

Behalve deze twee stoffen heb ik ook het, reeds door ALFTHAN ¹⁾ gevonden, 2.5. dinitro-diaethyl-p-toluidine (s.p. 50°) bereid.

Ik nitreerde daartoe diaethyl-p-toluidine, opgelost in gec. zwavelzuur, met de voor twee nitro-groepen berekende hoeveelheid salpeterzuur en goot in vier volume water

¹⁾ Diss. Genève (1909) blz. 37.

uit, zoodat de temperatuur tot ongeveer 50° steeg. Na afkoeling neutraliseerde ik. Er scheidden zich roode druppels af, die langzaam vast werden. Lost men deze stof op in aceton en laat langzaam verdampen, dan zetten zich groote roode kristallen (s.p. 50°) af.

Een muskus-reuk, zooals ALFTHAN opgeeft, kon ik hieraan niet waarnemen.

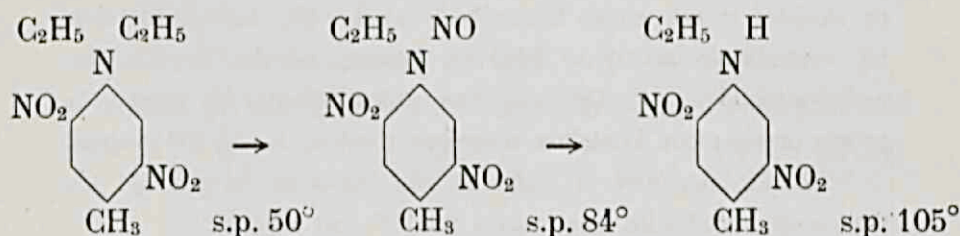
De stikstof-bepaling had het volgende resultaat:
0,1898 gr. stof gaven $26,2 \text{ cM}^3$ stikstof bij 9° en 770 mM.
Gevonden: Berekend voor $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

16,74 N 16,62 %

Om van deze laatste verbinding te bewijzen, dat de nitro-groepen op dezelfde plaats staan als in de bovengenoemde stoffen (s.p. 84° en s.p. 105°), zette ik haar om in het nitrosamine.

Ik loste daartoe één gram op in 20 cM^3 salpeterzuur (s.g. 1,20) en wierp in de roodbruin gekleurde vloeistof bij kleine hoeveelheden één gram natriumnitriet. De vloeistof werd terstond lichtgeel van kleur en na eenige minuten begon een lichtgele verbinding neer te slaan, identiek met het bovenbeschreven nitrosamine.

Hierdoor is dus bewezen, dat de nitro-groepen van het dinitro-aethyl-p-toluidine en het overeenkomstige nitrosamine ook op de plaatsen 2 en 5 staan.



Kookt men deze stoffen met salpeterzuur (s.g. 1,49), dan gaan zij in het 2.3.5. trinitro-tolyl-aethyl-nitramine over.

Gemakkelijk kan men dit nitramine krijgen door mono-aethyl-p-toluidine opgelost in gec. zwavelzuur bij lage temperatuur te nitreren met een groote hoeveelheid salpeterzuur ¹⁾.

Bij 10 cM³. aethyl-p-toluidine, een handelsproduct van de firma E. DE HAËN, opgelost in 110 cM³. zwavelzuur (s.g. 1,84), druppelde ik, terwijl de temperatuur onder 0° gehouden werd, 8 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,49), opgelost in 20 cM³. zwavelzuur. Na eenigen tijd goot ik langzaam, onder afkoeling, 100 cM³. salpeterzuur (s.g. 1,49) toe ²⁾. Nu liet ik de vloeistof in een bak met water staan tot den volgenden dag ³⁾. Bij uitgieten op ijs ontstond een geel neerslag, terwijl onder groen-kleuring van het water zich nitreuze dampen ontwikkelden.

De gele stof, uit alcohol omgekristalliseerd, smolt bij 95° en was identiek met het product verkregen bij nitree-ring van het 2. nitro-diaethyl-p-toluidine (blz. 55).

¹⁾ VAN ROMBURGH en SCHEPERS, Versl. Kon. Akad. Amst. 27 Sept. 1913.

²⁾ Giet men, inplaats van 100 cM³. salpeterzuur toe te voegen, de vloeistof in een groote hoeveelheid ijswater uit, dan scheidt zich bij neutralisatie het door NÖLTING bereide (zie blz. 26) 2. nitro-aethyl-p-toluidine af. Dit kan door omkristallisatie uit alcohol in groote oranje-roode kristallen verkregen worden, die bij 48° smelten.

³⁾ Koelt men niet in water af, dan treedt na eenigen tijd een reactie op, waarbij de temperatuur tot 90° kan stijgen.

Door omkristallisatie uit salpeterzuur (s.g. 1,49) kan het smeltpunt eenige graden opgevoerd worden.

De analyse gaf het volgende resultaat:

0,2019 gr. stof gaven 38,8 cM³. stikstof bij 14° en 749 mM.
0,2102 " " " 0,2638 gr. CO₂. en 0,0596 gr. H₂O.

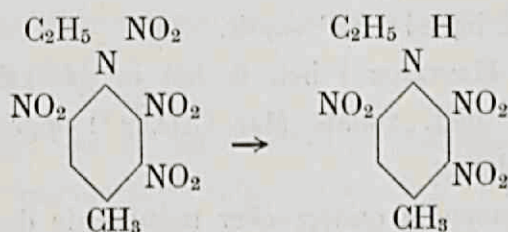
Gevonden: Berekend voor CH₃C₆H(NO₂)₃N^{C₂H₅}/_{NO₂}:

34,23	C	34,26 %
3,15	H	2,88
22,16	N	22,27

Ik onderzocht ook het groen gekleurde water.

Het ⁴/₅ gedeelte werd met loog geneutraliseerd en toen daarbij het overgebleven gedeelte gevoegd, zoodat de vloeistof zwak zuur was. Daarop schudde ik met benzol uit en distilleerde deze af. Er bleef slechts een zeer geringe kleverige massa over.

Door koken met phenol splitste ik van het nitramine de nitro-groep, gebonden aan het N-atoom, af.



Het ontstane 2.3.5. trinitro-aethyl-toluidine, een bruine verbinding, smolt bij 150°.

Een stikstof-bepaling gaf het volgende resultaat:

0,2044 gr. stof gaven 36,5 cM³. stikstof bij 14° en 750 mM.

Gevonden: Berekend voor CH₃C₆H(NO₂)₃N^{C₂H₅}/_H:

20,64	N	20,74 %
-------	---	---------

Kookte ik deze stof eenige oogenblikken met salpeterzuur (s.g. 1,49), dan ontstond weer het 2.3.5. trinitrotolyl-aethyl-nitramine.

Eenige nitro-derivaten van het aethyl-o-toluidine.

Daar ik bij het refractometrisch onderzoek ook eenige derivaten van het ortho-toluidine gebruikt heb, waarvan ik de moleculair-refractie wilde vergelijken met die van de overeenkomstige derivaten van het para-toluidine, achtte ik het niet zonder belang één daarvan, het 4. nitro-aethyl-o-toluidine, aan een nader onderzoek te onderwerpen, omdat zijn structuur m. i. niet voldoende vast stond.

Ik nitreerde daartoe aethyl-o-toluidine, een vrij zuiver handelsproduct van de firma E. DE HAËN, in twintigvoudige hoeveelheid gec. zwavelzuur. Bij neutralisatie scheidde zich het nitro-aethyl-o-toluidine af, dat na omkristallisatie uit alcohol bij 81—82° smolt.

Evenals HANTZSCH¹⁾ heb ik het in gele kristallen verkregen en niet, zooals MAC CALLUM²⁾ opgeeft, in lichtroode naalden.

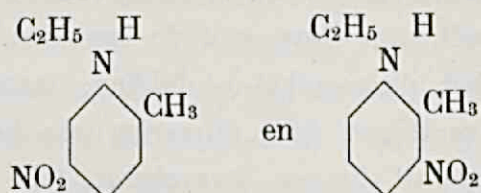
Laatstgenoemde onderzoeker reduceerde de nitro-groep en verkreeg uit het ontstane diamine met diazobenzol een chrysoïdine, waardoor dus de meta-stand van de nitro- ten opzichte van de amino-groep bewezen werd.

Hij kende de nitro-groep de plaats 4 toe, hoewel als

¹⁾ B. 43, 1673 (1910).

²⁾ J. Chem. Soc. 67, 246 (1895).

gevolg van zijn onderzoek twee structuur-formules mogelijk bleven:



Het bewijs, dat de eerste de juiste is, kon ik leveren door aethyleering van het 4. nitro-o-toluidine ¹⁾.

Ik verhitte daartoe 5 gr. van deze stof met 6 gr. aethylbromide en 4 cM³. absoluten alkohol gedurende 6 uur op 120–130° in een toegesmolten buis, trok daarop den inhoud met gec. zoutzuur uit en neutraliseerde vervolgens. Er sloeg een gele verbinding neer, identiek met het bovenbeschreven nitro-aethyl-o-toluidine.

Een poging om hieruit door oxydatie met chroomzuur in azijnzure oplossing de aethyl-groep af te spitsen, zoodat het 4. nitro-o-toluidine zou ontstaan, mislukte.

Uitgaande van 2 gr. stof hield ik slechts weinige milligrammen over van een product, dat bovendien eenigszins kleverig was.

Lost men het 4. nitro-aethyl-o-toluidine op in de 15-voudige hoeveelheid salpeterzuur (s.g. 1,49), warmt vervolgens langzaam op en kookt daarna eenige oogenblikken, dan slaat bij uitgieten op ijs een licht-gele stof

¹⁾ De structuur van deze stof, welke NÖLTING en COLLIN, B. 17 265 (1884), verkregen door nitratie van o-toluidine in tienvoudige hoeveelheid gec. zwavelzuur, staat vast, omdat ANSCHÜTZ en HEUSLER, B. 19, 2161 (1886), haar bereidden door reductie van 2,4. dinitrotoluol.

neer. Door omkristallisatie uit alcohol krijgt men licht-gele, bijna kleurloze, kristallen, die bij 112—113° smelten.

Men behoeft, om deze stof te bereiden, niet uit te gaan van het nitro-aethyl-o-toluidine; men kan haar gemakkelijk verkrijgen door nitreering van het aethyl-o-toluidine, opgelost in gec. zwavelzuur, met een groote overmaat gec. salpeterzuur op dezelfde wijze als beschreven is bij het aethyl-p-toluidine (blz. 62).

Giet men de vloeistof, die na een dag staan troebel is door fijne olie-achtige druppels, op ijs uit, dan slaat de zooeven beschreven stof (s.p. 112—113°) neer.

Liet ik de vloeistof echter verscheidene dagen staan, dan had zich bij sommige proeven een kristal massa afgezet.

Deze werd afgeschept, afgewasschen met geconcentreerd- en vervolgens met steeds meer verdund zwavelzuur en omgekristalliseerd uit alcohol of aceton. Zij bestond uit dezelfde licht-gele kristallen.

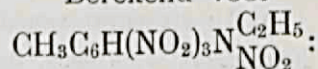
Ik vermoedde te doen te hebben met het trinitro-o-tolyl-aethyl-nitramine.

Een analyse had het volgende resultaat:

0,2027	gr. stof	gaven	39,8	cm ³ .	stikstof	bij	20°	en	765	mM.
0,2027	"	"	40	"	"	"	20°	"	760	"
0,2015	"	"	0,2546	gr.	CO ₂	en	0,0525	gr.	H ₂ O.	
0,3090	"	"	0,3878	"	"	"	0,0874	"	"	

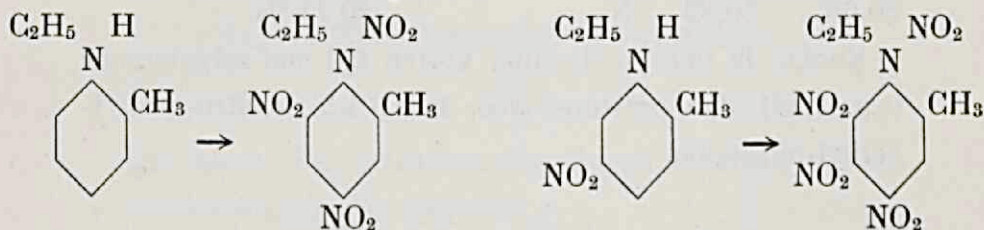
Berekend voor

Gevonden:

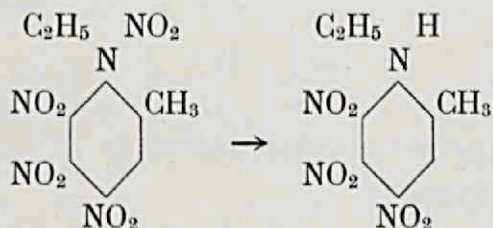


	34,46	34,23	C	34,26	%
	2,90	3,14	H	2,88	
22,52	22,46		N	22,27	

Daar het aethyl-o-toluidine bij nitreering met salpeterzuur (s.g. 1,49) overgaat in het 3.5. dinitro-o-tolyl-aethyl-nitramine, waarvan de structuur door v. ROMBURGH ¹⁾ is vastgesteld, moeten wij aan de nitro-groepen van het nieuwe nitramine de plaatsen 3, 4 en 5 toekennen.



Van dit laatste nitramine splitste ik de nitro-groep, gebonden aan het N-atoom, af.



Een poging, dit te doen door koken met phenol, mislukte. Er bleef slechts een harsachtige massa over, hetgeen verklaarbaar is, daar het nitramine bij ongeveer 160° ontleedt.

Een zeer goed resultaat verkreeg ik door zes uur met phenol, amyalkohol en enkele druppels gec. zwavelzuur te koken ²⁾.

Na bekoeling had zich het 3.4.5. trinitro-tolyl-aethyl-o-toluidine afgezet, dat, uit alcohol omgekristalliseerd, zich vertoonde in den vorm van gele naalden, die bij 150° smolten.

¹⁾ Rec. 3, 402 (1884).

²⁾ SOMMER, J. Pr. Chem. 67, 535 (1903).

Een stikstof-bepaling had het volgende resultaat:

0,2200 gr. stof gaven 39,3 cM³. stikstof bij 15° en 755 mM.
 0,2230 " " " 40,5 " " " 14° " 747 "

Gevonden:		Berekend voor $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{N}^{\text{C}_2\text{H}_5}_{\text{H}}$:
20,68	20,89	N 20,74 %

Kookte ik deze verbinding korten tijd met salpeterzuur (s.g. 1,49), dan ontstond weer het 3.4.5. trinitro-o-tolyl-aethyl-nitramine.

HOOFDSTUK III.

REFRACTOMETRISCHE BEPALINGEN.

Ten einde de vereischte bepalingen te doen, werden de nitro-verbindingen opgelost.

De specifieke refractie $\left(R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \right)$ dezer verbindingen berekende ik volgens onderstaande vergelijking:

$$R = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{1}{d_1} \frac{100}{p} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{1}{d_2} \frac{100 - p}{p}$$

Hierin is: n_1 = brekingsindex oplossing.

n_2 = „ oplosmiddel.

d_1 = dichtheid oplossing.

d_2 = „ oplosmiddel.

p = aantal deelen opgeloste stof in
(100 - p) deelen oplosmiddel.

De *brekingsindices* werden bepaald met den refractometer van PULFRICH „Neukonstruktion” ¹⁾ en wel voor natriumlicht.

Als lichtbron diende een Teclu-brander, waarin langs electrischen weg broomnatrium-oplossing werd verstoven.

¹⁾ Een uitvoerige beschrijving en behandelingswijze van dit instrument is te vinden in het «*Refractometrisches Hilfsbuch*» van ROTH en EISENLOHR; een boekje, dat vooral door de tabellen onontbeerlijk is bij deze onderzoekingen.

Hoewel ik bij deze bepalingen, waarbij het *verschil* in refractie tusschen oplossing en oplosmiddel zoo nauwkeurig mogelijk moest gemeten worden, de micrometer-trommel, waarop men 0',1 kan aflezen, heb gebruikt, maakte de zeer donkere kleur van sommige oplossingen een scherpe instelling dikwijls moeilijk.

In de meeste gevallen kon ik een gemiddelde nemen uit aflezingen, die 0',3 van elkaar verschilden.

Een aflezingsfout van 1' kwam bij deze bepalingen voor een bedrag van ongeveer 0,001 in de spec. refractie tot uiting.

De *dichtheden* werden bepaald met behulp van een pyknometer van OSTWALD met een inhoud van ongeveer 10 cM³. Dubbelwegingen gaven verschillen kleiner dan 0,3 m.gr., zoodat ik de dichtheden in vier decimalen nauwkeurig kon opgeven. Zij werden berekend op 4° en gereduceerd op het luchtledig.

Een fout van één in de vierde decimaal in het spec. gewicht gaf bij deze bepalingen een fout kleiner dan 0,001 in de spec. refractie.

Alle bepalingen werden uitgevoerd bij een temperatuur van 20° (gecontroleerd met normaalthermometer). De schommelingen bedroegen ten hoogste 0°,02.

Het *percentage* werd door mij afgerond tot twee decimalen¹⁾. Dit was voldoende nauwkeurig, daar een fout

¹⁾ HANTZSCH geeft het percentage op in vier decimalen.

van 0,01 hierin, in de spec. refractie slechts een fout geeft van ten hoogste 0,0001.

In de tabellen heb ik de spec. refr. in vier decimalen ¹⁾ opgegeven, omdat dubbel-bepalingen in de meeste gevallen slechts enkele eenheden in de vierde decimaal verschilden. Deze verschillen worden in de moleculair-refractie door het hooge mol. gewicht (137 - 312) der nitro-verbindingen reeds merkbaar in de eerste decimaal.

De onderzochte nitro-producten waren, wat de toluidine-derivaten betreft, door mijzelf bereid. De overige dank ik aan Prof. v. ROMBURGH, die mij met de grootste bereidwilligheid de preparaten-verzameling ter beschikking stelde.

Het smeltpunt van alle verbindingen was vooraf door mij gecontroleerd. Was het niet zeer scherp, dan kristalliseerde ik de stof om. Bepalingen met de oorspronkelijke en met de omgekristalliseerde stof gaven nooit de proef-fouten overschrijdende verschillen.

Als *oplosmiddel* maakte ik uitsluitend gebruik van *pyridine*, waarmede HANTZSCH ook eenige van zijn bepalingen verricht heeft. De meeste der onderzochte stoffen losten er gemakkelijk in op.

Was na een reeks waarnemingen 't pyridine verbruikt, dan werd het uit de oplossingen door distillatie terug

¹⁾ Bij de enkelvoudige bepalingen geeft HANTZSCH de spec. refractie (hij spreekt abusievelijk van brekingsexponent) op in vijf decimalen, terwijl sommige dubbel-bepalingen reeds in de derde decimaal één eenheid verschillen.

gewonnen, daarop door herhaalde fractioneering gezuiverd, vervolgens met kali en ten slotte met phosphorpenoxyde gedroogd.

Zoowel de brekingsindices als de dichtheden van het pyridine, bij deze bepalingen gebruikt, vertoonen kleine verschillen.

Hoewel het niet waarschijnlijk was, dat dergelijke kleine onderlinge afwijkingen van het pyridine invloed zouden oefenen op de moleculair-refractie, heb ik toch bij een aantal stoffen (3, 7, 12, 14, 18, 51) dubbel-bepalingen verricht met pyridine van verschillende voorgeschiedenis. De verschillen in de gevonden moleculair-refracties bleven binnen de proeffouten.

Daar de moleculair-refractie ook eenigermate afhankelijk is van de concentratie, werd deze, hoewel sommige stoffen moeilijk, andere gemakkelijk oplosten, weinig uiteenlopend genomen.

Eenige dubbel-bepalingen bij de stoffen 29, 41 en 42, waarvan bij elk de concentratie-verschillen opzettelijk groot genomen waren, gaven dezelfde moleculair-refractie, zoodat wij dus kunnen aannemen, dat zoowel de geringe verschillen in de zuiverheid van het pyridine, als ook de verschillen in de concentratie geen invloed hebben geoefend op de waarden der moleculair-refracties.

Ik kan hier nog aan toevoegen, dat ik dubbel-bepalingen meestal niet op denzelfden dag deed, ten einde telkens tegenover de tweede waarneming meer objectief te staan.

In achterstaande tabel, die op twee bladen afgedrukt is, bevat het eerste blad gegevens over derivaten van aniline:

- 1—5 Nitro-anilinen.
- 6—7 Nitro-methyl-anilinen.
- 8—16 Nitro-dimethyl-anilinen.
- 17—18 Nitro-aethyl-anilinen.
- 19—25 Nitro-diaethyl-anilinen.
- 26—27 Nitro-dipropyl-anilinen.

De nummers op het tweede blad betreffen ortho- en para-toluidinen, nitro-toluolen en dinitro-benzolen (op dezelfde wijze gerangschikt als de aniline-derivaten):

- 28—30 Nitro-o-toluidinen.
- 31—48 Nitro-p-toluidinen.
- 49—51 Nitro-toluolen.
- 52—54 Dinitro-benzolen.

Vergelijken wij thans eenige der door mij gevonden molecuulair-refracties met de daarachter geplaatste van HANTZSCH en wel eerst van *gelijk* gekleurde verbindingen.

	M-R.	V.	M-R.	V.
2.4. dinitro-aniline	50,4			
2.4. dinitro-methyl-aniline . .	56,2			
2.4. dinitro-aethyl-aniline . .	61,2			
2.4. dinitro-dimethyl-aniline .	61,1	9,4	62,2	
2.4. dinitro-diaethyl-aniline .	70,5	9,8	71,7	9,5
2.4. dinitro-dipropyl-aniline .	80,3		81,1	9,4

De door mij gevonden waarden zijn kleiner dan die van

HANTZSCH. Hij gebruikte als oplosmiddel chloroform, ik bezigde pyridine.

De verschillen tusschen de homologe termen (met de letter V aangeduid) zijn, als wij in aanmerking nemen, dat de proeffouten door de hooge moleculairgewichten aanzienlijk worden, in beide reeksen gelijk.

Nog valt op te merken de gelijkheid der moleculair-refracties van de dimethyl- en van de aethyl-verbinding, terwijl de eerste term aanzienlijk van de dimethyl-verbinding verschilt (10,68).

Dit laatste verschijnsel namelijk, dat het verschil in moleculair-refractie van de niet-gealkyleerde- en de dimethyl-verbinding grooter is dan dat tusschen dimethyl- en diaethyl-verbinding, heb ik bij alle door mij onderzochte stoffen in mindere of meerdere mate waargenomen.

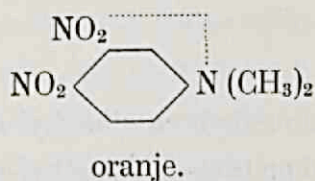
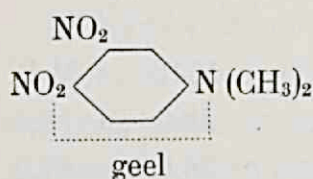
Beschouwen we nu de overige bepalingen van HANTZSCH in verband met de mijne, die in de voorste rij geplaatst zijn.

	M-R.	V.	M-R.	V.
3.4. dinitro-dimethyl-aniline (geel)	62,8	10,3	61,5	7,8
" " " diaethyl-aniline (oranje)	73,1		69,3	

De uitkomsten zijn bij deze *ongelijk* gekleurde homologen zeer verschillend, wat niet te verwonderen is, daar HANTZSCH blijkbaar niet het 3.4. dinitro-dimethylaniline doch het 2.4. dinitro-monomethyl-aniline in handen gehad heeft, zooals ik reeds in de inleiding heb aangegeven.

Hierbij valt verder op te merken, dat juist in verband met het door HANTZSCH gevonden *kleine* verschil in mo-

leculair-refractie, onderstaande formules door hem opgesteld zijn:



Hij vergelijkt namelijk deze twee stoffen (B. 43, 1670) met *para*- en *meta*-nitro-aniline. Volgens zijn bepalingen zouden van de isomere mononitro-anilinen de *para* derivaten, die het *lichtst* van kleur zijn, de *grootste* moleculair-refractie bezitten, waarom hij aanneemt, dat in het *gele* dinitro-dimethyl-aniline de *para* nitro-groep, daarentegen in het *oranje* pseudo-homoloog de *meta* nitro-groep door een bij-valentie is gebonden.

Het schijnt echter aan zijn aandacht ontsnapt te zijn, dat zijn bepalingen ¹⁾ betrekking hebben op *para*- en *ortho*-nitro-aniline en niet op *para*- en *meta*-nitro-aniline.

Ook bij de ongelijk gekleurde pikramiden heb ik andere waarden gevonden dan HANTZSCH.

	M-R.	V.	M-R.	V.
2.4.6 trinitro-dimethyl-aniline	65,7	9,3 9,6	63,1	8,1
" " -diaethyl-aniline	75,0		71,2	
" " -dipropyl-aniline	84,6			

Behalve de reeds besproken nitro-verbindingen heb ik nog andere homologen, zoowel gelijk- als ongelijk gekleurde, onderzocht. Gemakshalve vereenig ik ze alle

¹⁾ B. 43, 1656 (1910).

tezamen in twee groepen. Eerst de gelijk gekleurde (geel, oranje of rood) en daaronder de ongelijk gekleurde.

	M-R.	M-R.	V.
m-nitro-dimethyl- <i>en</i> -diaethyl-aniline (o) . . .	48,5	en 58,2	9,7
p-nitro-dimethyl- <i>en</i> -diaethyl-aniline (g) . . .	56,6	„ 67,2	10,6
2.4. dinitro-dimethyl- <i>en</i> -diaethyl-aniline (g) . . .	61,1	„ 70,5	9,4
3.6. dinitro-dimethyl- <i>en</i> -diaethyl-aniline (r) . . .	56,8	„ 65,3	8,5
2. nitro-dimethyl- <i>en</i> -diaethyl-toluidine (o) . . .	53,1	„ 62,1	9,0
2.5. dinitro-dimethyl- <i>en</i> -diaethyl-toluidine (g) . . .	61,4	„ 69,2	7,8
3.4. dinitro-dimethyl- (g) <i>en</i> -diaethyl-aniline (o) . . .	62,8	en 73,1	10,3
2.4.6. trinitro-dimethyl- (g) <i>en</i> -diaethyl-aniline (o). . .	65,7	„ 75,0	9,3
3.4.6. trinitro-dimethyl- (o) <i>en</i> -diaethyl-aniline (g). . .	68,2	„ 77,5	9,3

Uit deze bepalingen blijkt duidelijk, dat zoowel bij de gelijk- als ook bij de ongelijk gekleurde homologen het verschil der moleculair-refracties soms ver van het door BRÜHL berekende (4,6 per CH₂-groep) verwijderd is.

In de samenvatting van zijn belangrijke publicatie zegt HANTZSCH, dat gele en oranje di- en trinitro-anilinen, als hunne moleculair-refracties abnormaal zijn — volgens zijn bepalingen is reeds een verschil van 7,8 tusschen twee homologen abnormaal — waarschijnlijk plaats-isomere chromophoren bevatten.

Op grond van de door mij verrichte bepalingen is zelfs deze *waarschijnlijkheid* in hooge mate *onwaarschijnlijk*.

Hoewel ik hiermede het refractometrisch onderzoek in verband met de theorie van HANTZSCH als afgelopen kon

beschouwen, zoo besloot ik te trachten meer nut te trekken uit de reeds gedane waarnemingen.

Wij hebben terloops opgemerkt (zie blz. 74), dat de reeks der 2.4. dinitro-anilinen, afgezien van den eersten term, zeer regelmatig is opgebouwd. Alle termen verschillen ongeveer 4,8 of een veelvoud daarvan, terwijl de dimethyl- en de aethyl-verbinding dezelfde molecuulair-refractie bezitten.

Beschouwen wij thans twee andere reeksen, de gealkyleerde 3.6. dinitro-anilinen en de gealkyleerde 2.5. dinitro-toluidinen, waarvan de termen alle gelijk van kleur zijn (donkerrood).

	M-R.		M-R.
3.6. dinitro-methyl-aniline .	54,9	2.5. dinitro-methyl-toluidine .	60,2
„ „ dimethyl-aniline	56,8	„ „ dimethyl-toluidine	61,4
„ „ aethyl-aniline .	59,6	„ „ aethyl-toluidine .	64,8
„ „ diaethyl-aniline.	65,3	„ „ diaethyl-toluidine.	69,2

In beide reeksen is het verschil tusschen methyl- en aethyl-verbinding (4,7 en 4,6) gelijk aan het door BRÜHL berekende, terwijl dat tusschen methyl- en dimethyl-verbinding zeer klein is (1,9 en 1,2).

Hoewel in beide reeksen ten opzichte van elkaar nog wel onregelmatigheden waren aan te wijzen — de verschillen tusschen de overeenkomstige anilinen en toluidinen zijn niet identiek (5,3 — 4,6 — 5,2 — 3,9) — viel het mij op, dat de bouw van beide reeksen veel overeenstemming vertoonde en sterk afweek van dien der 2.4. dinitro-anilinen-reeks.

Verder bleek mij, dat de molecuulair-refracties van de 3.6 dinitro-anilinen *alle* kleiner waren dan die der overeenkomstige 2.4. dinitro-anilinen.

	M-R.	M-R.
3.6. dinitro- en 2.4. dinitro-methyl-aniline	54,9 en	56,2
" " " " " dimethyl-aniline	56,8 "	61,1
" " " " " aethyl-aniline	59,6 "	61,2
" " " " " diaethyl-aniline	65,3 "	70,5

Eenige jaren geleden wees HANTZSCH¹⁾ er op, dat bij de nitro- en aldehyd-phenolen, alsook bij hunne zouten en voorts bij de nitro-anilinen de ortho-verbindingen kleiner molecuulair-refractie hebben dan de para.

Naar aanleiding van het hierboven vermelde verschil in molec.-refractie van isomere dinitro-anilinen besloot ik niet alleen den door HANTZSCH gegeven regel aan een aantal mononitro-anilinen te toetsen, maar tevens bij verschillende aromatische nitro-verbindingen naar betrekkingen te zoeken tusschen grootte der molecuulair-refractie en stand der met de benzolkern verbonden groepen.

Mochten deze inderdaad voorhanden zijn, dan zou bij nitro-verbindingen de refractometer gebruikt kunnen worden als een welkom hulpmiddel ter bepaling van de constitutie.

Ons onderzoek leiden wij in met de volgende bepalingen van HANTZSCH (l. c.):

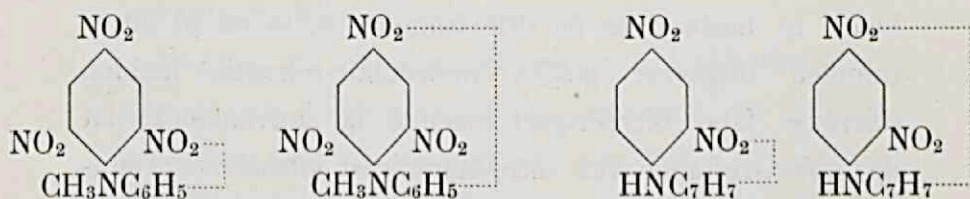
p-Nitro-phenol M-R. = 38,04	p-Nitro-aniline M-R. = 45,36
o-Nitro-phenol M-R. = 36,89	o-Nitro-aniline M-R. = 41,96
m-Nitro-phenol M-R. = 36,02	

De molecuulair-refractie zou dus afhankelijk zijn van den stand der nitro-groep ten opzichte van de OH- of NH₂-

¹⁾ B. 43, 100 en 1656 (1910).

groep; van de drie isomeren had de *para*- de grootste, de *meta*-verbinding de kleinste molecuulair-refractie.

Op grond van de verschillen in molecuulair-refractie van *o*- en *p*-nitro-aniline beweert HANTZSCH ¹⁾, dat bij de „*homochromo-isomere*” nitro-anilinen ²⁾, die gelijke licht-absorptie en gelijke molecuulair-refractie zouden hebben, de isomerie *niet* te verklaren is door bij-valenties (zie onderstaande figuren).



Het door HANTZSCH gevonden verband tusschen de grootte der molecuulair-refractie en de plaats der nitro-groep, kon ook ik aan een aantal verbindingen opmerken.

	M-R.	V.	M-R.	V.
<i>p</i> -nitro-aniline . . .	44,8	3,5	45,36	3,40
<i>o</i> -nitro-aniline . . .	41,3		41,96	
<i>m</i> -nitro-aniline . . .	38,7			

De door mij in pyridine-oplossing gevonden waarden zijn iets lager dan de door HANTZSCH in aceton gevondene, de verschillen zijn echter gelijk.

Dezelfde volgorde ($p > o > m$) blijft bestaan bij de nitro-dimethyl- en -diaethyl-anilinen en ook bij de nitro-toluidinen.

¹⁾ B. 43, 1655 (1910).

²⁾ BILLMANN, B. 44, 827 (1911), spreekt m. i. terecht van polymorphie en niet van homochromo-isomerie.

	M-R.	M-R.	V.
p-nitro-dimethyl- en -diaethyl-aniline	56,6 en	67,2	10,6
o-nitro-dimethyl-aniline	48,9		
m-nitro-dimethyl- en -diaethyl-aniline	48,5 „	58,2	9,7

3. Nitro-p-toluidine. M-R. = 46,7

2. Nitro-p-toluidine. M-R. = 43,2

Daar deze volgorde ($o > m$) ook bij de nitro-p-toluidinen bleek te bestaan en de drie isomere (o, m en p) nitro-toluolen ongeveer gelijke molecuulair-refractie hadden (hierover later uitvoeriger) meende ik aanvankelijk, dat de molec.-refractie van nitro-toluidinen *uitsluitend* afhankelijk was van den *stand* der *nitro-* ten opzichte van de *amino-groep*.

Ik vergeleek daarom eenige derivaten van het 4. nitro-o-toluidine met de overeenkomstige derivaten van het 2. nitro-p-toluidine (de nitro-groep staat bij al deze verbindingen dus meta ten opzichte van de amino-groep).

	M-R.		M-R.
4. nitro-o-toluidine	44,1	2. nitro-p-toluidine	43,2
4. nitro-dimethyl-o-toluidine	52,3	2. nitro-dimethyl-p-toluidine	53,1
4. nitro-aethyl-o-toluidine .	54,0	2. nitro-aethyl-p-toluidine .	53,2

De verschillen tusschen de overeenkomstige o- en p-derivaten blijken wel veel kleiner dan de verschillen tusschen 2- en 3-nitro-p-toluidine, doch zijn niet even groot.

De stand der C H_3 -groep heeft dus ook invloed op de molecuulair-refractie.

Na het onderzoek der mononitro-anilinen (toluidinen) ging ik over tot dat van anilinen (toluidinen) die meer dan één nitro-groep bevatten.

Het bleek duidelijk, dat niet alleen bij de mononitro-, maar ook bij deze verbindingen verband bestond tusschen constitutie en grootte der moleculair-refractie.

Zoo had van de 3.4- 2.4- en 3.6. dinitro-dimethyl (diaethyl)-anilinen eerstgenoemde de grootste, laatstgenoemde de kleinste moleculair-refractie.

Evenals bij de mono-nitro-dimethyl (diaethyl)-anilinen nemen ook hier de verschillen tusschen de moleculair-refracties der homologen af, naarmate de moleculair-refracties der isomeren kleiner worden.

	M-R.	M-R.	V.
3.4. dinitro-dimethyl- <i>en</i> -diaethyl-aniline	62,8 en	73,1	10,3
2.4. " " " " "	61,1 "	70,5	9,4
3.6. " " " " "	56,8 "	65,3	8,5

Dezelfde volgorde ($2.4 > 3.6$) bestaat ook bij de methyl- en aethyl-derivaten.

2.4. dinitro-methyl-*en*-aethyl-aniline 56,2 en 61,2

3.6. " " " " " 54,9 " 59,6

Bij de dinitro-*p*-toluidinen blijkt de stand 2.5 grooter moleculair-refractie te geven dan 2.3.

2.5. dinitro-methyl- <i>en</i> -dimethyl-toluidine	60,2 en	61,4	1,2
2.3. " " " " "	58,2 "	59,6	1,4

Deze vier stoffen gedragen zich zeer regelmatig, de verschillen zijn binnen de proeffouten gelijk.

Tegenover deze regelmatigheid valt het onregelmatig

gedrag der 3.5- en 2.6. dinitro-toluidinen te constateeren.

3.5. dinitro-toluidine en 3.5. dinitro-dimethyl-toluidine	55,0 en 58,8	3,8
2.6. " " " 2.6. " " "	49,6 " 59,8	10,2

Bij de door mij onderzochte trinitro-dimethyl (diaethyl)-anilinen bleek de stand (3.4.6.) grooter M-R. te bezitten dan (2.4.6.).

3.4.6. trinitro-dimethyl- <i>en</i> -diaethyl-aniline	68,2 en 77,5
2.4.6. " " " " "	65,7 " 75,0

Op grond van al deze bepalingen kunnen wij dus vaststellen, dat de moleculair-refractie van genitreerde anilinen en -toluidinen wel niet uitsluitend maar toch in *hooge mate* afhankelijk is van den *stand* der *nitro*-groepen ten opzichte van de *amino*-groep.

In de meeste gevallen zijn de verschillen in moleculair-refractie van homologen ongeveer gelijk, zoodat als bijv. de M-R. van *p*-nitro-*dimethyl*-aniline grooter is dan die van *m*-nitro-*dimethyl*-aniline, ook de M-R. van *p*-nitro-*diaethyl*-aniline grooter is dan die van *m*-nitro-*diaethyl*-aniline.

Tegenover deze groote *verschillen* in moleculair-refractie bij isomere nitro-anilinen staat een bijna-*gelijkheid* bij dinitro-benzolen en nitro-toluolen.

1.4. Dinitro-benzol.	M-R. = 39,2
1.2. Dinitro-benzol.	" = 38,8
1.3. Dinitro-benzol.	" = 38,8

1.4. Nitro-toluol.	M-R. = 38,1
1.2. Nitro-toluol.	" = 37,4
1.3. Nitro-toluol.	" = 37,6

Een verklaring van dit verschil in eigenschappen tusschen de twee laatstgenoemde groepen en de nitro-anilinen en -toluidinen kan gegeven worden in verband met de licht-absorptie.

Van verscheidene der door mij gebruikte stoffen zijn de absorptie-krommen bekend. De nitro-anilinen en nitro-toluidinen hebben alle een absorptie-band — soms een zeer sterken — dicht bij het zichtbare gedeelte van het spectrum, terwijl deze band bij de dinitro-benzolen en nitro-toluolen of verdwenen, of ver in het ultraviolet gelegen is.

Als voorbeeld, ontleend aan de volledige opgave op blz. 90, diene (λ in Ångström-eenheden):

o-Nitro-aniline. — Heeft een sterken band ($\lambda \pm 4080$)
en een zwakken ($\lambda \pm 2800$).

m-Nitro-aniline. — Heeft een band ($\lambda \pm 3700$).

p-Nitro-aniline. — Heeft een zeer sterken band ($\lambda \pm 3840$).

De moleculair-refracties dezer verbindingen zijn, zooals reeds vermeld is (blz. 79), zeer verschillend.

o-Nitro-toluol. — Heeft een band ($\lambda \pm 2450$).

m-Nitro-toluol. — " " " ($\lambda \pm 2630$).

p-Nitro-toluol. — " " " ($\lambda \pm 2780$).

De moleculair-refracties zijn bijna gelijk (blz. 82).

o-Dinitro-benzol. — Heeft geen band (van beteekenis)
tusschen $\lambda 4000$ en $\lambda 2000$.

m-Dinitro-benzol. — Heeft geen band (van beteekenis).

p-Dinitro-benzol. — Heeft een band ($\lambda \pm 2560$).

De moleculair-refracties zijn bijna gelijk (blz. 82).

Ook bij de volgende, bijna *kleurlooze*, geen absorptie-band in het zichtbare spectrum bezittende verbindingen

hebben de isomeren ongeveer *gelijke* molecuair-refractie.

o-Xylol. ¹⁾	M-R. = 35,74		o-Toluidine. ¹⁾	M-R. = 35,33
m-Xylol.	" 35,90		m-Toluidine.	" 35,33
p-Xylol.	" 35,95		p-Toluidine.	" 35,95
o-Kresol. ²⁾	M-R. _α = 32,52		o-Chlooraniline. ¹⁾	M-R. = 35,46
m-Kresol.	" 32,56		m-Chlooraniline.	" 35,55
p-Kresol.	" 32,57			

De molecuair-refracties van isomere verbindingen zijn ongeveer gelijk, indien de absorptie-banden ver buiten het zichtbare gedeelte van het spectrum liggen.

Zijn deze banden, zooals bij alle tot dusver onderzochte nitro-anilinen en -toluidinen het geval is, zeer dicht bij, of in het zichtbare gedeelte van het spectrum gelegen, dan vertoonen de molecuair-refracties groote verschillen.

Bij de laatstgenoemde stoffen is dus blijkbaar de grootte van de molecuair-refractie afhankelijk van de aanwezigheid van absorptie-banden in de nabijheid van de lichtsoort, die voor de refractie-bepaling gekozen werd.

De molecuair-refractie is bij deze stoffen *constitutief*.

In verband hiermede worde gewezen op de molecuair-refracties van het 2.3- en het 2.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine en de respectieve nitrosaminen.

¹⁾ Landolt-Börnstein blz. 1032 en 1033 (1912).

²⁾ EYKMAN, Rec. 12, 177 (1893).

2.3.	Dinitro-dimethyl-p-toluidine	(41)	M-R. = 59,6	} V. = 1,8
2.5.	" " " "	(42)	" 61,4	
2.3.	Dinitro-tolyl-methyl-nitrosamine	(36)	" 56,9	} V. = 0,5
2.5.	" " " "	(38)	" 57,4	

Het verschil in moleculair-refractie der beide sterk gekleurde dinitro-dimethyl-p-toluidinen is, na het vervangen van een CH_3 - door een NO -groep, waardoor bijna kleurlooze nitrosaminen ontstaan, zoo goed als verdwenen. Bovendien zijn de moleculair-refracties dezer nitrosaminen veel kleiner dan die der dimethyl-verbindingen.

Er worde hier nog nader op het verband tusschen moleculair-refractie en absorptie-kromme ingegaan.

Reeds is opgemerkt, dat de moleculair-refractie in hooge mate afhankelijk is van den stand der nitro- ten opzichte van de amino-groep. Rangschikt men isomeren volgens grootte hunner moleculair-refracties en handelt men op gelijke wijze met de homologen dezer isomeren, dan blijkt, behoudens een enkele (verklaarbare) uitzondering, in beide gevallen de volgorde dezelfde te zijn. Zoo hebben wij:

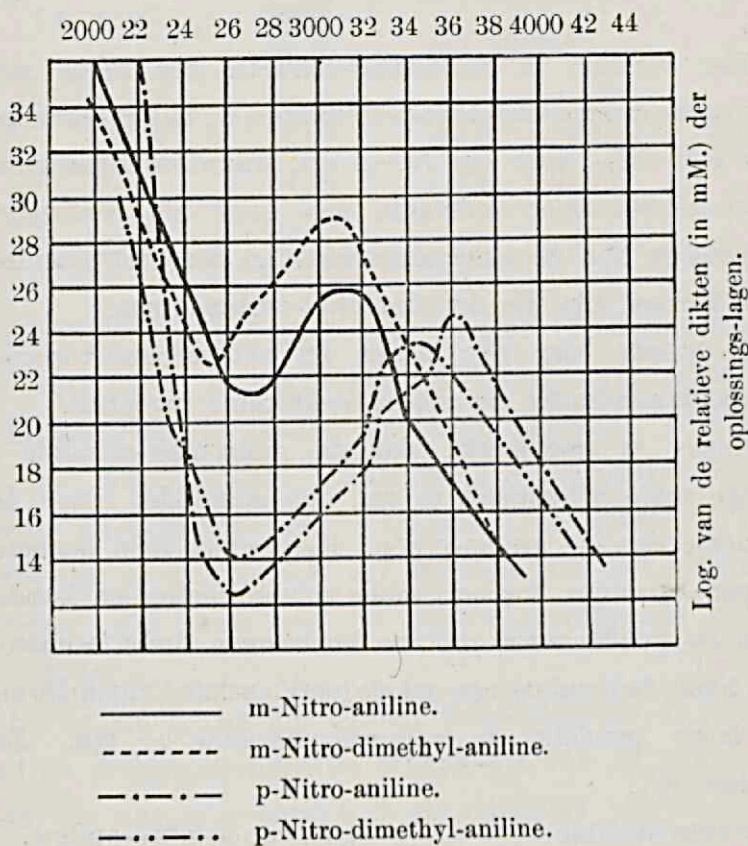
M-R. van p-nitro-aniline $>$ M-R. van m-nitro-aniline.
 M-R. van p-nitro-dimethyl-aniline $>$ M-R. van m-nitro-dimethyl-aniline.

Dit verschijnsel wordt verklaarbaar als wij de absorptie-krommen nagaan (fig. I)¹⁾, daar de krommen van beide para-derivaten, onderling bijna gelijk, sterk afwijken van die der beide meta-derivaten, die ook onderling vrijwel gelijk zijn.

¹⁾ Overgenomen van BALLY, TUCK & MARSDEN, J. Chem. Soc. 97, 582 (1910).

Fig. I.

RECIPROQUE GOLFLENGHTEN.



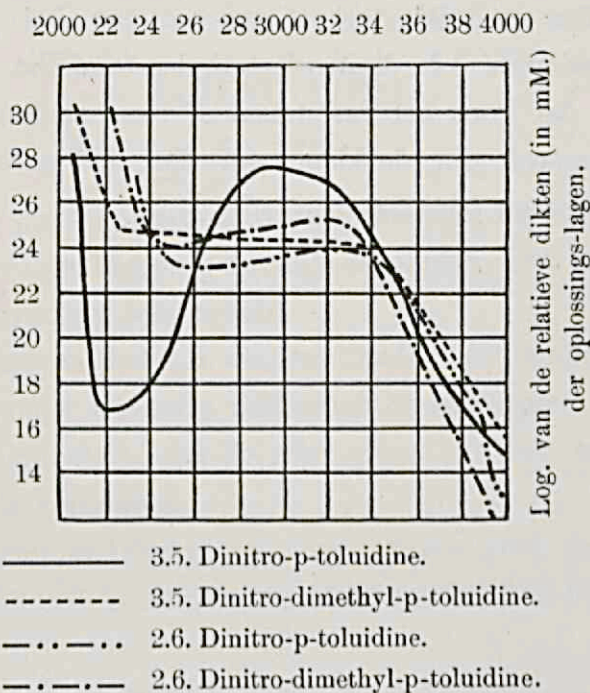
De molecuair-refractie van het p-nitro-aniline, waarvan de absorptie-band veel sterker is en dichter bij het geel ligt, is grooter dan die van het m-nitro-aniline.

Zeer onregelmatig gedragen zich de 3.5- en 2.6-dinitro-p-toluidinen en hunne dimethyl-derivaten. Hier hebben wij te doen met de bovengenoemde uitzondering.

3.5.	dinitro-toluidine	en	3.5.	dinitro-dimethyl-toluidine	55,0	en	58,8		3,8
2.6.	"	"	2.6.	"	49,6	"	59,8		10,2

Fig. II.

RECIPROQUE GOLFLENGHTEN.



Een blik op de absorptie-krommen (fig. II) ¹⁾ maakt dit gedrag duidelijk. De krommen der beide 2.6. dinitro-derivaten zijn bijna gelijk, terwijl die der 3.5. dinitro-verbindingen sterk uiteenloopen. De moleculair-refractie van het 3.5. dinitro-p-toluidine, dat een sterken absorptie-band bezit, verschilt zeer weinig van die van zijn dimethyl-derivaat (3,8); dit is volkomen in overeenstemming met het bekende feit, dat aan den rooden kant van een sterken absorptie-band de brekings-index verhoogd wordt (anomale dispersie).

¹⁾ Ontleend aan MORGAN, JOBLING & BARNETT, J. Chem. Soc. 101, 1211 (1912).

De absorptie-kromme van het *roode* 3.5. dinitro-methyl-p-toluidine is bijna identiek aan die van het *gele* 3.5. dinitro-p-toluidine en wijkt sterk af van die van het eveneens rood gekleurde 3.5. dinitro-dimethyl-p-toluidine, m.i. een bewijs, dat voor het vaststellen of twee stoffen isomeer of polymorph zijn, de kleur van die stoffen in vasten toestand geen factor is.

SAMENVATTING.

Eenige nieuwe nitro-derivaten van het dimethyl-, het diaethyl-p-toluidine en het aethyl-o-toluidine heb ik bereid en hun structuur vastgesteld.

Een daarvan, het 2.3. dinitro-dimethyl-p-toluidine werd aan een meer uitvoerig onderzoek onderworpen, waarbij ik kon aantonen, dat de nitro-groep (2) zeer vast met de kern is verbonden.

De refractometrische bepalingen gaven geen grond om bij verschillend gekleurde homologen verschil in bij-valenties aan te nemen.

De molecuulair-refractie bleek in hooge mate afhankelijk van den stand der nitro-groep(en) ten opzichte van de amino-groep.

Tevens kwam in het waarnemingsmateriaal duidelijk aan den dag, dat de refractie samenhangt met selectieve absorptie en wel in dien zin, dat het refractie-vermogen voor geel licht verhoogd is, indien zich op geringen afstand van het geel (naar den kant van het violet) een sterk absorptie-gebied bevindt.

In de tabel voorkomende verbindingen, waarvan de absorptie-kromme bepaald is.

(Het cijfer tusschen haakjes duidt het nummer in de tabel aan.)

o-Nitro-aniline (1).	MORGAN, JOBLING & BARNETT, J. Chem. Soc. 101, 1213 (1912).	
	CAIN, MACBETH & STEWART, " " 103, 580 (1913).	
	PURVIS & MC CLELAND, " " 103, 1104 (1913).	
m-Nitro-aniline (2).	BALY, TUCK & MARSDEN, " " 97, 582 (1910).	
p-Nitro-aniline (3).	" " " " " " " " " "	
	CAIN, MACBETH & STEWART, " " 103, 589 (1913).	
2.4. Dinitro-aniline (5).	MORGAN, MOSS & PORTER, " " 107, 1311 (1915).	06
2.4. Dinitro-methyl-aniline (6).	" " " " " " " " " "	
	HANTZSCH, B. 43, 1683 (1910). ¹⁾	
m-Nitro-dimethyl-aniline (9).	BALY, TUCK & MARSDEN " " 97, 582 (1910).	
p-Nitro-dimethyl-aniline (10).	" " " " " " " " " "	
2.4. Dinitro-dimethyl-aniline (11).	HANTZSCH, B. 43, 1683 (1910).	
	MORGAN, MOSS & PORTER, " " 107, 1311 (1915).	
2.4. Dinitro-diaethyl-aniline (21).	HANTZSCH, B. 43, 1683 (1910).	

¹⁾ De kromme van het 2.4. dinitro-methyl-aniline van MORGAN stemt overeen met die van het 3.4. dinitro-dimethyl-aniline van HANTZSCH. Onze in de Inleiding uitgesproken bewering, dat HANTZSCH niet het 3.4. dinitro-dimethyl-, doch het 2.4. dinitro-*mono*-methyl-aniline in handen gehad heeft, wordt hierdoor bevestigd.

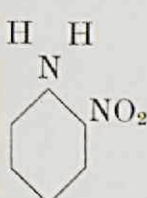
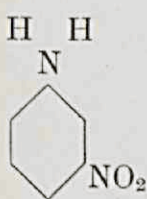
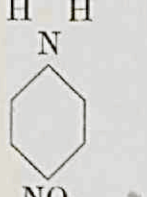
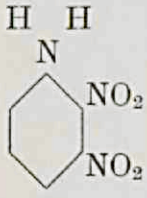
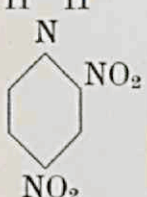
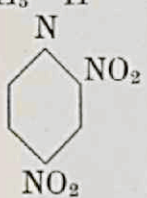
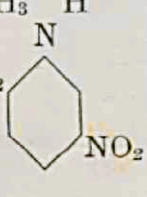
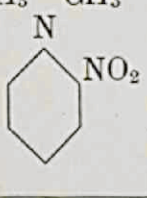
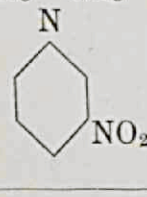
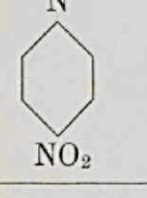
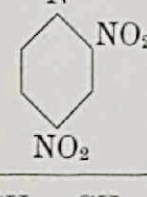
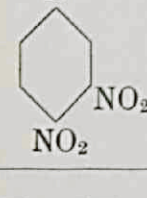
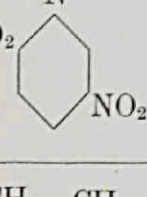
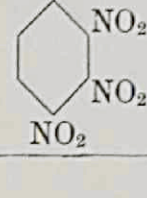
3.4. Dinitro-diaethyl-aniline (22).	HANTZSCH, B. 43, 1683 (1910).
4. Nitro-o-toluidine (28).	MORGAN, MOSS & PORTER, J. Chem. Soc. 107, 1300 (1915).
2. Nitro-p-toluidine (31).	" " " " " " " "
3. Nitro-p-toluidine (32).	BALY, TUCK & MARSDEN, " " 97, 581 (1910).
	MORGAN, MOSS & PORTER, " " 107, 1300 (1915).
2.6. Dinitro-p-toluidine (33).	MORGAN, JOBLING & BARNETT, " " 101, 1211 (1912).
3.5. Dinitro-p-toluidine (34).	" " " " " " " "
2.3. Dinitro-methyl-p-toluidine (35).	MORGAN & CLAYTON, " " 99, 1947 (1911). ¹⁾
2.5. Dinitro-p-tolyl-methyl-nitrosamine (38).	" " " " " " " "
3.5. Dinitro-methyl-p-toluidine (39).	MORGAN, JOBLING & BARNETT, " " 101, 1211 (1912).
2. Nitro-dimethyl-p-toluidine (40).	MORGAN & CLAYTON, " " 99, 1944 (1911).
2.5. Dinitro-dimethyl-p-toluidine (42).	" " " " " " " "
2.6. Dinitro-dimethyl-p-toluidine (43).	" " " " " " " "
	MORGAN, JOBLING & BARNETT, " " 101, 1211 (1912).
3.5. Dinitro-dimethyl-p-toluidine (44).	MORGAN & CLAYTON, " " 99, 1944 (1911).
	MORGAN, JOBLING & BARNETT, " " 101, 1211 (1912).
o-Nitro-toluol (49).	BALY, TUCK & MARSDEN, " " 97, 572 (1910).
m-Nitro-toluol (50).	" " " " " " " "
p-Nitro-toluol (51).	" " " " " " " "

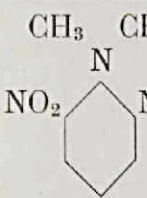
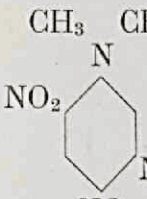
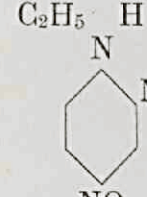
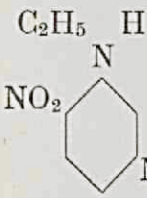
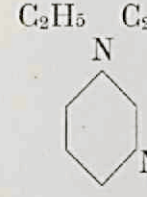
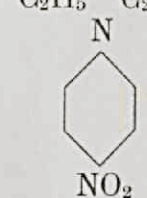
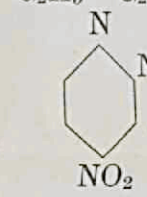
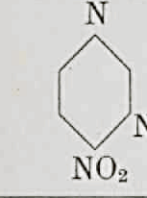
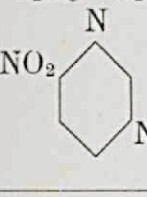
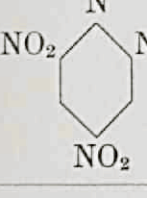
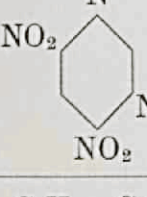
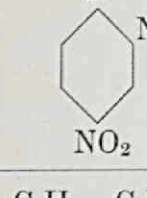
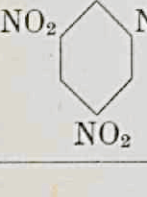
¹⁾ Boven de figuur staat 3.5, dit moet klaarblijkelijk zijn 2.3.

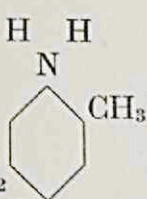
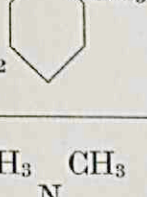
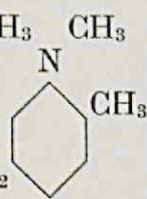
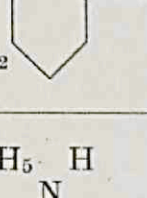
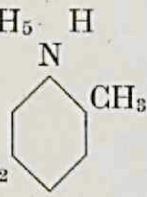
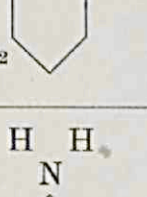
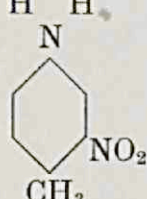
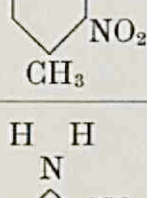
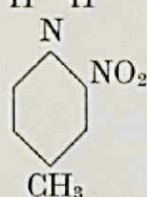
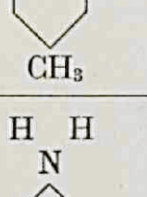
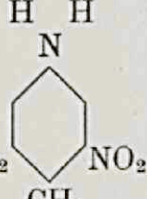
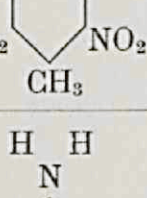
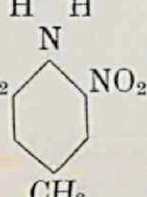
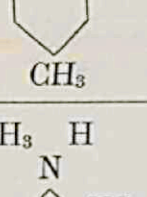
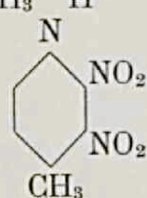
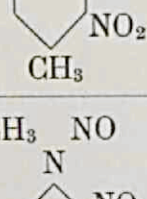
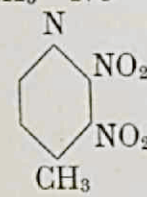
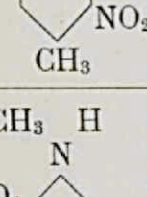
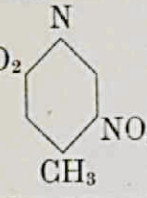
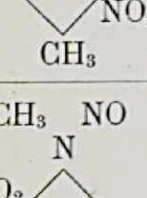
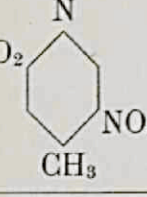
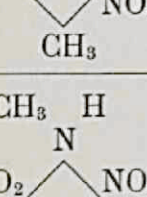
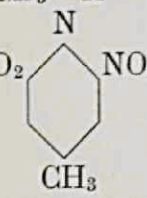
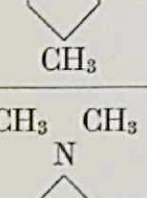
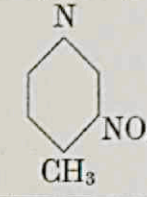
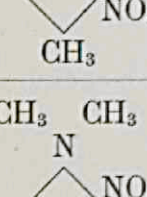
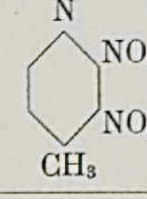
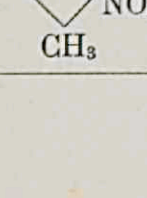

o-Dinitro-benzol (52).	PURVIS & MC CLELAND, J. Chem. Soc. 103, 1100 (1913).
m-Dinitro-benzol (53).	" " " " " "
p-Dinitro-benzol (54).	" " " " " "

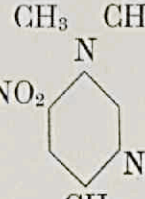
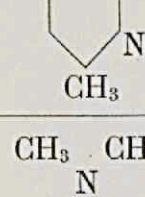
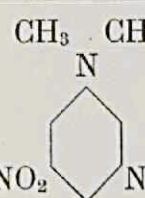
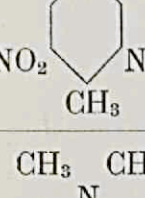
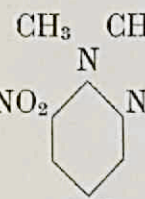
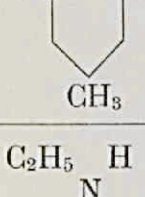
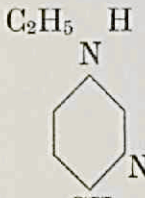
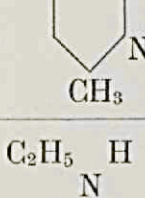
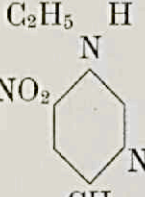
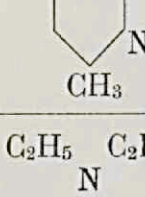
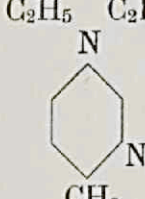
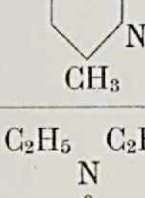
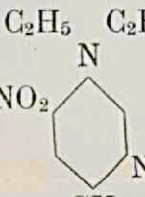
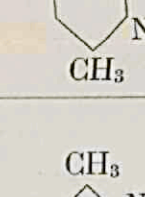
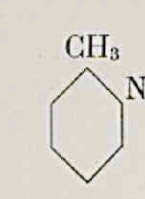
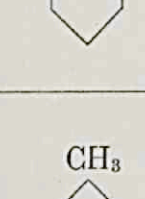
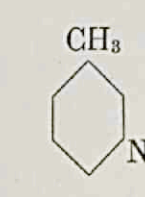
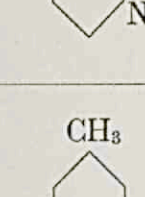
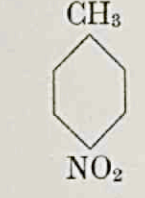
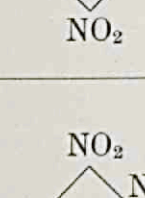
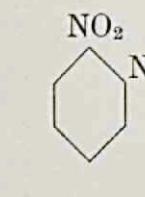
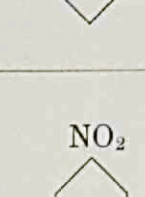
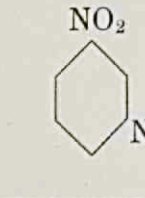
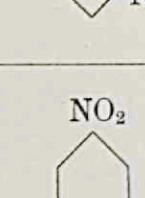
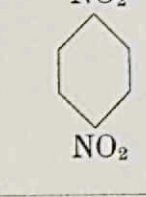


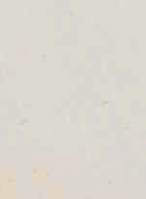

Eenige niet in de tabel voorkomende verbindingen.

o-Xylol.	HARTLEY, J. Chem. Soc. 47, 749 (1885).
	BALY & EWBANK, " " 87, 1356 (1905).
m-Xylol.	HARTLEY, " " 47, 750 (1885).
	BALY & EWBANK, " " 87, 1356 (1905).
p-Xylol.	HARTLEY, " " 47, 751 (1885).
	BALY & EWBANK, " " 87, 1356 (1905).
o-Kresol.	HARTLEY, " " 53, 641 (1888).
m-Kresol.	" " " " " "
p-Kresol.	" " " " " "
o-Toluidine.	" " 47, 756 (1885).
m-Toluidine.	BALY & EWBANK, " " 87, 1358 (1905).
p-Toluidine.	HARTLEY, " " 47, 757 (1885).
o-Chlooraniline.	BALY & EWBANK, " " 87, 1358 (1905).
m-Chlooraniline.	" " " " " "

	Stof.	Percentage.	S.G. Oplossing.	S.G. Pyridine.	n_D Oplossing.	n_D Pyridine.	Spec. Refr.	M-R.
1		5,10	0,9923	0,9789	1,51614	1,50840	0,2996	41,3
		5,26	0,9925	0,9789	1,51613	1,50840	0,2985	
2		4,23	0,9894	0,9789	1,51280	1,50840	0,2804	38,7
		5,53	0,9926	0,9789	1,51416	1,50840	0,2805	
3		4,75	0,9896	0,9766	1,51679	1,50692	0,3242	44,8
		4,41	0,9908	0,9789	1,51756	1,50840	0,3252	
4		3,64	0,9918	0,9789	1,51288	1,50840	0,2571	47,0
		3,55	0,9914	0,9789	1,51268	1,50840	0,2566	
5		4,19	0,9926	0,9770	1,51495	1,50775	0,2759	50,4
		5,16	0,9963	0,9770	1,51659	1,50775	0,2752	
		5,36	0,9972	0,9770	1,51703	1,50775	0,2756	
6		3,26	0,9879	0,9770	1,51322	1,50775	0,2856	56,2
		3,39	0,9884	0,9770	1,51347	1,50775	0,2855	
7		3,32	0,9887	0,9780	1,51298	1,50812	0,2789	54,9
		3,73	0,9907	0,9787	1,51367	1,50821	0,2788	
8		4,36	0,9840	0,9766	1,51060	1,50692	0,2945	48,9
		5,22	0,9855	0,9766	1,51132	1,50692	0,2943	
9		5,10	0,9862	0,9780	1,51190	1,50812	0,2922	48,5
		4,83	0,9858	0,9780	1,51170	1,50812	0,2921	
10		3,97	0,9855	0,9780	1,51563	1,50812	0,3408	56,6
		3,97	0,9856	0,9780	1,51569	1,50812	0,3411	
		4,38	0,9864	0,9780	1,51640	1,50812	0,3402	
11		3,88	0,9883	0,9770	1,51353	1,50775	0,2897	61,1
		4,68	0,9908	0,9770	1,51481	1,50775	0,2895	
12		3,06	0,9869	0,9780	1,51308	1,50812	0,2967	62,8
		3,14	0,9870	0,9780	1,51325	1,50812	0,2978	
		3,47	0,9866	0,9766	1,51261	1,50692	0,2980	
13		4,41	0,9901	0,9780	1,51245	1,50812	0,2694	56,8
		4,54	0,9905	0,9780	1,51258	1,50812	0,2692	
14		4,91	0,9960	0,9787	1,51468	1,50821	0,2623	67,0
		4,01	0,9930	0,9789	1,51359	1,50840	0,2611	

	Stof.	Percentage.	S.G. Oplossing.	S.G. Pyridine.	n_D Oplossing.	n_D Pyridine.	Spec. Refr.	M-R.
15		4,05	0,9928	0,9787	1,51298	1,50821	0,2565	65,7
		4,71	0,9951	0,9787	1,51376	1,50821	0,2565	
16		2,76	0,9887	0,9787	1,51227	1,50821	0,2667	68,2
		2,69	0,9885	0,9787	1,51217	1,50821	0,2658	
17		4,88	0,9914	0,9770	1,51522	1,50775	0,2904	61,2
		6,08	0,9947	0,9770	1,51685	1,50775	0,2898	
18		3,89	0,9888	0,9780	1,51302	1,50812	0,2823	59,6
		3,09	0,9873	0,9787	1,51215	1,50821	0,2825	
19		5,37	0,9845	0,9780	1,51162	1,50812	0,3000	58,2
		5,63	0,9848	0,9780	1,51180	1,50812	0,3003	
		5,87	0,9851	0,9780	1,51191	1,50812	0,2997	
		6,02	0,9853	0,9780	1,51202	1,50812	0,2997	
20		4,31	0,9840	0,9780	1,51540	1,50812	0,3464	67,2
		4,19	0,9838	0,9780	1,51519	1,50812	0,3465	
		4,57	0,9844	0,9780	1,51585	1,50812	0,3464	
21		4,28	0,9871	0,9770	1,51311	1,50775	0,2949	70,5
		5,03	0,9889	0,9770	1,51413	1,50775	0,2952	
22		5,09	0,9900	0,9780	1,51563	1,50812	0,3057	73,1
		5,63	0,9912	0,9780	1,51641	1,50812	0,3062	
23		3,22	0,9849	0,9780	1,51034	1,50812	0,2730	65,3
		4,75	0,9882	0,9780	1,51135	1,50812	0,2737	
24		4,62	0,9923	0,9787	1,51281	1,50821	0,2642	75,0
		4,61	0,9923	0,9787	1,51284	1,50821	0,2640	
25		4,54	0,9929	0,9789	1,51413	1,50840	0,2727	77,5
		4,38	0,9924	0,9789	1,51390	1,50840	0,2728	
26		6,12	0,9895	0,9780	1,51469	1,50812	0,3007	80,3
		5,95	0,9892	0,9780	1,51454	1,50812	0,3007	
27		4,79	0,9908	0,9787	1,51247	1,50821	0,2714	84,6
		5,34	0,9922	0,9787	1,51293	1,50821	0,2710	
		5,36	0,9923	0,9787	1,51300	1,50821	0,2713	

	Stof.	Percentage.	S.G. Oplossing.	S.G. Pyridine.	N _D Oplossing.	N _D Pyridine.	Spec. Refr.	M-R.
28		5,19	0,9886	0,9772	1,51234	1,50682	0,2902	44,1
		4,90	0,9880	0,9772	1,51204	1,50682	0,2898	
29		4,70	0,9836	0,9772	1,50944	1,50682	0,2904	52,3
		6,21	0,9855	0,9772	1,51031	1,50682	0,2913	
30		4,64	0,9842	0,9772	1,51071	1,50682	0,2998	54,0
		4,93	0,9847	0,9772	1,51100	1,50682	0,3002	
31		4,22	0,9880	0,9789	1,51229	1,50840	0,2844	43,2
		4,96	0,9896	0,9789	1,51299	1,50840	0,2845	
32		4,39	0,9885	0,9789	1,51457	1,50840	0,3077	46,7
		3,97	0,9876	0,9789	1,51395	1,50840	0,3068	
33		4,72	0,9913	0,9766	1,51098	1,50692	0,2521	49,6
		4,90	0,9919	0,9766	1,51114	1,50692	0,2518	
34		3,85	0,9914	0,9789	1,51416	1,50840	0,2795	55,0
		3,43	0,9900	0,9789	1,51350	1,50840	0,2790	
35		3,14	0,9845	0,9752	1,51191	1,50803	0,2758	58,2
		3,37	0,9851	0,9752	1,51217	1,50803	0,2763	
36		3,24	0,9850	0,9752	1,50970	1,50803	0,2373	56,9
		3,33	0,9853	0,9752	1,50971	1,50803	0,2366	
37		2,79	0,9831	0,9750	1,51021	1,50627	0,2860	60,2
		2,69	0,9828	0,9750	1,51007	1,50627	0,2844	
38		3,52	0,9863	0,9752	1,51022	1,50803	0,2392	57,4
		3,29	0,9856	0,9752	1,51007	1,50803	0,2389	
		3,72	0,9869	0,9752	1,51032	1,50803	0,2390	
		3,48	0,9862	0,9752	1,51016	1,50803	0,2394	
39		4,03	0,9890	0,9772	1,51207	1,50682	0,2792	58,9
		4,71	0,9910	0,9772	1,51298	1,50682	0,2796	
40		5,71	0,9835	0,9752	1,51202	1,50803	0,2954	53,1
		6,35	0,9844	0,9752	1,51237	1,50803	0,2950	
41		4,07	0,9846	0,9750	1,50894	1,50627	0,2649	59,6
		4,98	0,9868	0,9750	1,50966	1,50627	0,2650	
		6,79	0,9915	0,9752	1,51251	1,50803	0,2647	
		7,20	0,9925	0,9752	1,51283	1,50803	0,2649	

	Stof.	Percentage.	S.G. Oplossing.	S.G. Pyridine.	N _D Oplossing.	N _D Pyridine.	Spec. Refr.	M-R.
42		3,95	0,9849	0,9750	1,50987	1,50627	0,2732	61,4
		3,77	0,9845	0,9750	1,50975	1,50627	0,2730	
		6,61	0,9919	0,9752	1,51398	1,50803	0,2728	
		6,95	0,9928	0,9752	1,51435	1,50803	0,2728	
43		2,67	0,9855	0,9789	1,51040	1,50840	0,2659	59,8
		2,50	0,9851	0,9789	1,51029	1,50840	0,2660	
44		4,89	0,9898	0,9787	1,51082	1,50821	0,2614	58,8
		4,76	0,9894	0,9787	1,51071	1,50821	0,2616	
45		4,16	0,9832	0,9772	1,50978	1,50682	0,2954	53,2
		4,62	0,9838	0,9772	1,51015	1,50682	0,2960	
46		3,90	0,9887	0,9787	1,51311	1,50821	0,2882	64,8
		3,75	0,9883	0,9787	1,51287	1,50821	0,2877	
		3,99	0,9890	0,9787	1,51320	1,50821	0,2877	
47		4,17	0,9825	0,9780	1,51037	1,50812	0,2986	62,1
		4,74	0,9832	0,9780	1,51075	1,50812	0,2985	
48		4,79	0,9882	0,9787	1,51108	1,50821	0,2737	69,2
		4,42	0,9873	0,9787	1,51078	1,50821	0,2735	
49		7,22	0,9877	0,9766	1,50916	1,50692	0,2729	37,4
		6,90	0,9871	0,9766	1,50903	1,50692	0,2730	
50		5,99	0,9855	0,9766	1,50878	1,50692	0,2745	37,6
		4,84	0,9837	0,9766	1,50836	1,50692	0,2744	
51		5,90	0,9875	0,9789	1,51055	1,50840	0,2780	38,1
		5,94	0,9853	0,9766	1,50918	1,50692	0,2786	
52		4,68	0,9932	0,9789	1,51029	1,50840	0,2312	38,8
		4,83	0,9937	0,9789	1,51034	1,50840	0,2308	
53		5,37	0,9963	0,9789	1,51108	1,50840	0,2304	38,8
		5,42	0,9964	0,9789	1,51114	1,50840	0,2312	
54		5,04	0,9950	0,9789	1,51108	1,50840	0,2335	39,2
		5,81	0,9974	0,9789	1,51144	1,50840	0,2334	

STELLINGEN

STELLINGEN.

1.

De gangbare waarden der atoom-refracties mogen niet gebruikt worden om de moleculair-refracties van gekleurde verbindingen te berekenen.

2.

Het vergelijkend refractometrisch onderzoek van stoffen, welke in bouw veel overeenkomst vertoonen, geeft aanwijzingen over de selectieve absorptie dier stoffen.

3.

Het bestaan van Bismuthoxydule is niet aangetoond.

4.

Ten onrechte noemt BILMANN een verschil in kleur een afdoenden grond om isomerie aan te nemen. (B. 44, 832, 1911).

5.

De door HOLLEMAN gegeven verklaringen van het mechanisme der nitreering van aniline zijn onbevredigend. (B. 44, 725, 1911).

6.

De inzinkingen in de krommen der reststralen van vaste stoffen behoeven niet toegeschreven te worden aan de werking van waterdamp-absorptie.

7.

Als katalysator moet *niet alleen* beschouwd worden een stof, die de snelheid van een verloopende reactie verandert, *maar ook* een stof, die een niet verloopende reactie aan den gang brengt.

8.

Door WITT en BRAUN is niet bewezen, dat bij de bereiding van aceto-naphtol, als tusschenproduct naphtyl-acetaat gevormd wordt. (B. 47, 3216, 1914).

9.

Het kaliumferricyanide komt voor in twee isomere vormen.

10.

De verklaring, die STAS geeft van het verschil in soortelijk gewicht van zilver met verschillende voor-geschiedenis, is onbevredigend.

11.

EVA v. BAHR geeft voor het CO_2 absorptie-bandens aan bij $2,71\mu$ en $2,78\mu$. Deze banden zijn niet toe te schrijven aan eigen-trillingen van dat molekuul.

12.

Het al of niet explosief zijn van lava's laat zich — eenvoudiger dan volgens DAY en SHEPHERD — verklaren door het verschil in druk in het magma tijdens de uitkristallisatie.

13.

De examinandus hebbe het recht bij het candidaats-examen in de Scheikunde, Sterrekunde te vervangen door Plantkunde.

