

des Vereins Deutscher Ingenieure und der Aeltesten der Kaufmannschaft von Berlin überein. Die Deutsche Chemische Gesellschaft findet in dieser Uebereinstimmung eine erfreuliche Gewähr, dass dieselben dem allgemeinen Interesse entsprechen.

Im Namen des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Der zeitige Präsident
A. W. Hofmann.

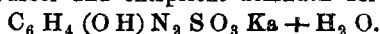
Vorträge.

17. R. Schmitt und L. Glutz: Ueber Diazophenole.

In einer frühern Mittheilung*) hat der Eine von uns die Darstellung und Eigenschaften der den beiden Mononitrophenolen entsprechenden Amido- und Diazoverbindungen beschrieben und auf deren große Reactionsfähigkeit gegen verschiedene Agentien hingewiesen. Bei gemeinsamer Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir an den Diazophenolen eine Eigenschaft aufgefunden, die, wie es scheint, den Diazokörpern überhaupt eigenthümlich ist.

Wird eine mit Ortho- oder Matadiazophenol versetzte conc. wässrige Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zum Kochen erhitzt, so erfolgt rasche Auflösung ohne Stickstoffentwicklung. Die erkaltende, stark gelb gefärbte Lösung scheidet bald kleine aber deutliche Krystalle des beim Process gebildeten Natronsalzes aus. Zusatz einer gesättigten Auflösung von Chlorkalium zu der noch klaren Flüssigkeit bewirkt eine raschere und vollständigere Ausscheidung, welche aus dem schwerer löslichen Kalisalze besteht. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem Weingeist haben wir die Kalisalze beider Modificationen vollständig rein bekommen. Die Matadiazoverbindung bildet kleine goldgelbe Schüppchen. Diejenige des Orthodiazophenols hellgelb gefärbte Nadeln. Die ausgeführten Analysen stimmen auf eine Verbindung, die die Elemente des Diazophenols und des sauren schwefligsauren Salzes enthält.

Das matadiazophenolschwefligsaure Kali krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser und entspricht demnach der Formel:



Das Orthosalz krystallisirt wasserfrei.

Die Diazosalicylsäure und das Diazotoluol zeigen nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen ein ganz analoges Verhalten. Dichlordiazophenol, dessen Darstellung und Eigenschaften wir in Nachfolgendem mittheilen, verbindet sich ebenfalls mit sauren schwefligsauren Alkalien.

*) Diese Berichte S. 67.

Dieser bis jetzt noch nicht bekannte Diazokörper, ist in reichlicher Menge und verhältnißmäßig kurzer Zeit aus krystallisirtem Phenol rein zu erhalten, wenn in folgender Weise verfahren wird.

Zu einer conc. wässerigen Lösung von phenolschwefelsaurem Natron wird Salpetersäure von 1,35 spec. Grm., welche vorher mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt worden ist, in solcher Menge hinzugesetzt, als die Bildung von Mononitrophenolschwefelsäure verlangt. Ist die Nitrirung durch Erwärmen auf 40—50° C. eingeleitet, so kann das Gemisch sich selbst überlassen bleiben. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tief dunkelbraun und nach längerem Stehen setzt sich das Natronsalz der Nitrophenolschwefelsäure in gut ausgebildeten granatrothen Krystallen ab.

Durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung derselben läßt sich der Schwefelsäurerest mit Leichtigkeit wieder abspalten und werden dabei noch zwei Wasserstoffatome durch Chlor substituirt. Die gelbrothe Flüssigkeit verliert ihre Farbe in dem Maße, als sich aus derselben schwere orangefarbene Krystalle ausscheiden, die aus reinem Dichlornitrophenol bestehen. Seine Eigenschaften stimmen mit dem von Fischer (Zeitschrift f. Chemie N. F. Bd. IV., S. 386) auf andere Weise dargestellten Dichlornitrophenol genügend überein, so daß kein Zweifel über die Identität der beiden Verbindungen aufkommen kann. Die Reduction zu salzsaurem Amidodichlorphenol vermittelt Zinn und Salzsäure geht, wie auch Fischer angiebt, sehr rasch von statten. Die Schwerlöslichkeit des Amidokörpers in conc. Salzsäure ermöglicht die Trennung vom Zinn ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff. Es ist nur nothwendig, die vom unangegriffenen Zinn abgegossene Lösung mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure zu übergießen, die abgeschiedene Krystallmasse zwischen Gypsplatten abzupressen, in wenig Wasser zu lösen und noch einmal mit Salzsäure zu fällen, um zur reinen Substanz zu gelangen.

Mit bemerkenswerther Leichtigkeit verwandelt sich das salzsaure Amidodichlorphenol mit salpetriger Säure in die entsprechende Diazoverbindung, welche salzsäurefrei ist. Die Azotirung kann sowohl in wässriger als alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Im ersten Falle fällt es aus der Flüssigkeit als ein gelb-braunes flockiges Pulver nieder, das sich trocknen und aus Alkohol umkrystallisiren läßt. Die Analyse desselben führte zu der Formel $C_6H_2Cl_2ON_2$. In trockenem Zustand gerieben wird dasselbe ungemein elektrisch.

Eine Beobachtung, die wir bei der Darstellung der Nitrophenolschwefelsäure nach der oben beschriebenen Art gemacht haben, wollen wir nicht unterlassen mitzutheilen, um so mehr, als dieselbe einige Bedeutung für die Kreosotindustrie haben möchte. Wird das Natronsalz dieser Säure mit einem Ueberschuß von conc. Salpetersäure behandelt, so gelingt es leicht, die Nitrirung und Oxydation bis zur Bil-

ung von Pikrinsäure zu treiben. Durch annähernd quantitative Versuche haben wir festgestellt, daß durch eine derartige successive Nitrirung aus 100 Th. Phenol 150 Th. schön krystallisirte Pikrinsäure erhalten werden können, mit Anwendung von nicht mehr als 4—5 Aeq. Salpetersäure.

Auf die schwefligsauren Diazoverbindungen beabsichtigen wir später ausführlicher zurückzukommen.

Cassel, Laboratorium der höheren Gewerbeschule im December 1868.

Der Präsident bemerkt, die eben gelesene Abhandlung beanspruche, ganz abgesehen von ihrem werthvollen Inhalte, die lebhafteste Theilnahme der Gesellschaft, in sofern sie zu der erfreulichen Hoffnung berechtige, daß Hr. Schmitt durch die schwere Verletzung, welche sein Auge bei der Explosion einer mit verflüssigtem Schwefelwasserstoff gefüllten Glasröhre erlitten habe, in seiner wissenschaftlichen Thätigkeit nicht dauernd behindert sein werde.

18. A. Ladenburg: Ueber eine neue Bildungsweise des Kohlenoxysulfids.

In einer Mittheilung, welche ich der Chemischen Gesellschaft in ihrer letzten Sitzung machte, habe ich versucht, für das Auftreten des Kohlenoxysulfids eine Regel zu geben, deren Richtigkeit ich für einen speciellen Fall erwiesen habe. Die Allgemeinheit des Satzes war dadurch beschränkt, daß dem Wortlaute nach nur dann die Bildung des neuen Gases zu erwarten war, wenn von zwei verschiedenen Moleculen das eine Sauerstoff, das andere Schwefel abgab. Theoretisch läßt sich kein Grund angeben, weshalb das Kohlenoxysulfid nur auf Kosten zweier Moleculen entstehen solle; ich habe jene Beschränkung nur deshalb gemacht, weil ich der Erfahrung nicht vorgreifen wollte. Gleichzeitig waren meine Versuche dahin gerichtet, einen Körper zu finden, der selbständig die Bildung des Thau'schen Gases bewirken konnte. Der Gedanke an Kekulé's Thiocetsäure lag nahe, da diese schon die Gruppe COS enthält, wenn auch vielleicht in anderer Bindungsweise als im Kohlenoxysulfid. Die gewünschte Zersetzung konnte auf elektrolytischem Wege, durch Wärmezufuhr oder durch Brom erfolgen. Der erste Weg versprach den sichersten Erfolg, doch verlangte er auch eine große Menge Materials. Ich versuchte deshalb nur die beiden anderen Methoden.

Das Resultat der Einwirkung des Broms, welche schon in der Kälte beginnt, habe ich noch nicht genügend festgestellt. Ich berichte daher heute nur über die Zersetzung der Thiocetsäure beim Erhitzen. Schon Kekulé und Ulrich haben darüber Angaben gemacht; der