

sondern vermuthet auch, dass das Paricin vielleicht in allen Chinarrinden vorkomme. Um es aus dem Gemenge der betreffenden Basen abzuscheiden, soll man nach F. A. Flückiger die schwerlöslichen Jodverbindungen jener Basen darstellen und die darin enthaltenen Alkaloide, Conchinin und Paricin, mittelst Aether trennen, da das vermeintliche Paricin 13 Aether zur Lösung brauche, während sich das Conchinin in Aether kaum löse (bei 20° C. in 22 Theilen!)

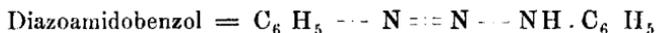
Es ist jetzt nicht meine Absicht, zu untersuchen, ob die angeführte Methode zur Nachweisung von Paricin sich eigene oder nicht, sondern vielmehr den Nachweis zu liefern, dass das fragliche Alkaloid nicht in den zur Chininfabrikation verwendeten Rinden vorkommt. Ich habe deshalb schon vor acht Jahren darauf bezügliche Versuche ausgeführt und seitdem diesen Gegenstand nie aus dem Auge verloren, aber es ist mir bis dato nicht möglich gewesen, nur die geringste Spur Paricin in diesen Rinden nachzuweisen. In allen Fällen wurden die in Aether leicht löslichen Alkaloide [nach Beseitigung des Chinins und Chinidins mittelst Weinsäure] der Prüfung unterzogen, so zwar, dass die schwefelsaure Lösung dieser Basen mit concentrirter Salpetersäure vermischt wurde, wodurch aber niemals eine Fällung oder auch nur Trübung resultirte. Wenn Paricin vorhanden gewesen wäre, so hätte es auf solche Weise gefunden werden müssen.

Das Paricin ist aber auch nicht identisch mit dem Pelosin, da letzteres, wie Flückiger gefunden hat, den Lichtstrahl nach rechts ablenkt, während das Paricin, nach früheren Versuchen von de Vry, optisch unwirksam ist. Wir sind also genöthigt, das Paricin bis auf weiteres als ein besonderes Chinaalkaloid zu betrachten, das sich von diesen Stoffen durch seine Fällbarkeit durch conc. Salpetersäure vorthellhaft unterscheidet.

72. Aug. Kekulé und Coloman Hidegh: Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn, eingegangen am 14. März, vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

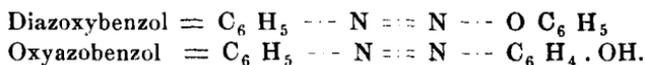
Das Diazoamidobenzol besitzt bekanntlich die Eigenschaft, sich bei Einwirkung selbst geringer Mengen reinen Anilinsalzes in das isomere Amidoazobenzol umzuwandeln.



Dabei löst sich das mit der Diazogruppe durch $\frac{\text{N}}{\text{N}}$ -Bindung ver-

einigte Amidobenzol (Anilin) los, während das einwirkende Anilin durch $\frac{C}{N}$ -Bindung sich mit der Diazogruppe vereinigt. Schon vor vier Jahren, als der Eine von uns diese Umwandlung beobachtete, hatte er versucht, die Amidogruppe des so erzeugten Amidoazobenzols durch Wasserstoff zu ersetzen, um auf dies. Weise von den Diazoverbindungen zu normalen Azoverbindungen zu gelangen. Er hatte weiter einige Versuche in der Absicht angestellt, diesen Amidverbindungen analoge Oxyderivate darzustellen.

Durch Einwirkung von Phenol auf Diazobenzol sollte ein dem Diazoamidobenzol analoges Diazoxybenzol entstehen; dieses könnte sich durch eine Art molecularer Umlagerung in das isomere Oxyazobenzol verwandeln.



Diese letztere Verbindung sollte durch Einführung von Cl an die Stelle von OH ein Chlorazobenzol liefern, welches durch Rückwärts-substitution normales Azobenzol erzeugen müsste.

Die damals begonnenen Versuche sind äusserer Verhältnisse wegen nicht fortgesetzt worden. Wir haben den Gegenstand jetzt wieder aufgegriffen und obgleich unsere Untersuchung noch nicht zum Abschluss gekommen ist, so wollen wir die bis jetzt gewonnenen Resultate doch einstweilen mittheilen, da Hr. Klemm angiebt, dass er Hrn. Hofmeister veranlasst habe, die Einwirkung von Phenol auf schwefelsaures Diazobenzol zu studiren. Hr. Hofmeister könnte nämlich auf den Gedanken kommen, das Phenol durch Phenolkali zu ersetzen und er würde so eine von den Substanzen erhalten, die von uns bereits untersucht sind.

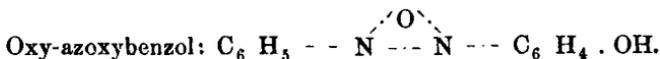
Eine einfache Betrachtung zeigt, dass eine glatte Reaction in dem von uns gewünschten Sinn nur erwartet werden kann, wenn man statt des Phenols ein Phenolsalz auf eine Säureverbindung des Diazobenzol's einwirken lässt.

Trägt man reines salpetersaures Diazobenzol in eine wässrige Lösung von reinem Phenolkali, so scheidet sich allmählich und ohne Gasentwicklung ein braunes Harz aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Die so gebildete Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit dem Körper überein, welchen Griess als Phenoldiazobenzol bezeichnet und den er neben Phenolbidiazobenzol erhielt, als er auf eine wässrige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol kohlen-sauren Baryt einwirken liess. Man sieht in der That leicht, dass das von Griess beobachtete Product durch dieselbe Reaction erzeugt wurde, welche wir darauf in Anwendung brachten. Die Analyse gab C = 71,92. H = 5,48. N = 14,00; die Formel $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{O}$ verlangt C = 72,72. H = 5,05. N = 14,14.

Die Beständigkeit und die Eigenschaften der Verbindung machen es wahrscheinlich, dass sie nicht das dem Diazoamidobenzol analoge Diazoxybenzol, sondern vielmehr das durch schon stattgefundenen Umwandlung erzeugte Oxyazobenzol ist.

Bringt man das Oxyazobenzol mit fünffach Chlorphosphor zusammen, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt; bei etwa 100° entweicht unter Aufschäumen Salzsäure und es bildet sich ein rothbraunes Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Product wurde mit Wasser behandelt und dann aus siedendem Alkohol unkrystallisirt. Man erhielt so lange orangegelbe Nadeln, die sich im Wasser kaum und selbst in siedendem Alkohol wenig lösen.

Die so dargestellte Substanz enthält kein Chlor; die Analyse führt zu der Formel: $C_{12} H_{10} N_2 O_2$. (Gefunden: C = 67,70, H = 4,61, N = 13,63; berechnet C = 67,28, H = 4,67, N = 13,08). Es erscheint auf den ersten Blick schwer, sich von der Constitution und Bildung dieses Körpers Rechenschaft zu geben, wir glauben ihn als Oxyazoxybenzol ansehen zu sollen.



Die Natur des Zwischenproductes, welches die Umwandlung des Oxyazobenzols in Oxy-azoxybenzols vermittelt, haben wir noch nicht festgestellt.

Wir sind mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und wollen nur noch erwähnen, dass wir durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxy-azoxybenzol einen in gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten haben, der aller Wahrscheinlichkeit nach Oxyhydrazobenzol ist.

73. O. P. Köhler: Ueber die Werthigkeit des Natriums.

(Eingegangen am 14. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer Correspondenz aus London (Gerstl, diese Ber. III S. 102) wird eine neuere Arbeit Wanklyn's, durch welche er die Dreiwerthigkeit des Natriums nachzuweisen sucht, besprochen.

Trotz der Unsicherheit über die Atomicität der Alkalimetalle, welche wegen mangelnder Gasvolumgewichtsbestimmungen noch herrscht, hat man doch diese Metalle ganz allgemein bisher für einwerthig gehalten. In der That geben die auf Grund dieser Annahme aufgestellten Gleichungen in einfachster und elegantester Weise Rechenschaft über die stattfindenden Reactionen. Als Beispiele mögen die bekannten Gleichungen, welche die Zersetzung des Wassers, des Al-