

gende Operation: In einer geräumigen Retorte wird Anthracen vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt, die Retorte mit einer grossen tubulirten Glasglocke oder einem ähnlichen irdenen Gefässe, dessen Bodenöffnung mit einem feinen Drathgitter geschlossen ist, in Verbindung gesetzt. Nun bläst man mittelst eines starken Blasebalges einen kräftigen Luftstrom in die Retorte und treibt auf diese Weise das Anthracen in ganz erstaunlich kurzer Zeit fast vollständig rein und trocken ab. Es verdichtet sich in der Glocke als schwachgelbliche, schneeartige Masse; dieselbe Menge Anthracen, zu deren Reinigung durch Umkrystallisiren oder Sublimiren auf gewöhnliche Weise einige Tage erforderlich sind, erhält man nach dem eben mitgetheilten Verfahren in eben so viel Stunden; dabei bekommt man das Anthracen in einer ganz pulverigen Form, in der es besonders leicht Oxydationsmitteln zugänglich ist. Auch Antrachinon, aus rohem Anthracen dargestellt, kann man auf diese Weise als hellgelbes, den Schwefelblumen ähnliches Pulver erhalten; nur verstopft Antrachinon den Hals der Retorte leichter als Anthracen, was durch entsprechende Vorsichtsmaassregeln zu beseitigen ist.

Ofen, den 24. Mai 1870.

157. F. Melms: Ueber das Azotoluol und einige seiner Abkömmlinge.

(Aus dem Berl. Univers. Laboratorium, LII. Eingegangen am 29. Mai.)

Die dem Azobenzol und seinen Derivaten in der Toluyldreihe entsprechenden Körper sind bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, die Kenntniss derselben ist gleichwohl sehr fragmentarisch geblieben, und ich habe deshalb neue Versuche über diese Verbindungen angestellt, deren Ergebniss ich der Gesellschaft vorzulegen mir erlaube.

Ausgangspunkt der Arbeit war ein schön krystallisirtes Nitrotoluol, welches im Zustande nahezu vollendeter Reinheit aus der Fabrik der HH. Martius und Mendelsohn bezogen wurde.

1. Azotoluol.

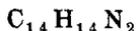
Werigo und Jaworsky erhielten das Azotoluol durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des Nitrotoluols unter zeitweisem Zusatz von Essigsäure. Die rothe Lösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Aether ausgezogen, und die nach Verdunsten desselben erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Jaworsky erwähnt dabei der geringen Ausbeute an Azotoluol, welche sich leicht durch die Anwendung eines sehr unreinen Nitrotoluols erklärt.

Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Nitrotoluol mit Kali das Azotoluol zu erhalten, gelang mir nicht. Es färbte sich die Lösung nach Zusatz des Kali's bald dunkel und lieferte bei der Destillation einige Tropfen einer rothen öligen Flüssigkeit, doch liessen sich aus derselben keine Krystalle abscheiden. Dagegen erhielt ich das Azotoluol durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von reinem Nitrotoluol mit Natriumamalgam leicht in grosser Menge, wobei ich folgendermassen verfuhr: 1 Th. Nitrotoluol wurde in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und der Lösung nach und nach 22 Th. Natriumamalgam, welches $4\frac{1}{2}$ Natrium enthielt, in kleinen Antheilen hinzugefügt. Unter starker Erwärmung, die durch Abkühlen etwas gemässigt wurde, fand die Einwirkung sofort statt und die Flüssigkeit färbte sich bald dunkel. Hatte nach dem Eintragen einiger Stücke Amalgam die Einwirkung aufgehört, so wurde die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure schwach sauer gemacht und in dieser Weise fortgeführt, bis alles Amalgam verbraucht war, worauf dann die Lösung von dem Quecksilber abgegossen beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrte, welche mit etwas wässrigem Alkohol, wodurch das wenige noch unveränderte Nitrotoluol, sowie etwas Toluidin in Lösung gingen, dann mit vielem Wasser gewaschen wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die Krystalle gereinigt.

0,5229 gaben 1,5318 Kohlensäure

„ „ 0,3176 Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel



	Theorie	Versuch
C_{14}	= 80	79,89
H_{14}	= 6,66	6,74
N_2	= 13,34	
	100,00	

Das Azotoluol bildet glänzende orangerothe Nadeln, welche bei 137° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimiren; in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol.

In rauchender Salpetersäure löst sich das Azotoluol leicht, nach längerem Stehen scheidet die Lösung kleine gelbe Krystalle der Nitroverbindung ab, welche in Wasser unlöslich, äusserst schwer löslich in Aether und Alkohol sind und bei $190,5^{\circ}$ schmelzen.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Azotoluol leicht, durch Wasser wird es aus der Lösung unverändert abgeschieden; in rauchender Säure löst es sich unter Erwärmung, auf Zusatz von Wasser scheiden sich kleine gelbe Krystallfitter aus, welche in mehr Wasser sich völlig lösen. Nachdem durch Sättigen mit kohlensaurem Blei die Schwefelsäure entfernt worden, erhält man aus der eingedampften

Lösung kleine Blättchen, welche zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt werden.

0,2962 gaben 0,2374 Bariumsulfat.

Der Formel $C_{14}H_{14}N_2SO_3$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C_{14}	57,93	
H_{14}	4,82	
N_2	9,65	
S	11,03	11,01
O_3	16,57	
	<hr/> 100,00	

Die Azotoluolschwefelsäure bildet kleine gelbe Blättchen, welche in Wasser löslich sind, leichter in Alkohol und verdünnten Säuren. Die Lösung besitzt schwach saure Reaction und scheidet mit Alkalien versetzt die Salze derselben ab: das Natriumsalz in gelben Blättern, das Ammoniumsals in gelben Nadeln. Aus kohlen-sauren Salzen treibt die Säure die Kohlensäure nicht aus.

Von Brom wird Azotoluol in reichlicher Menge aufgenommen, das Product dieser Einwirkung habe ich jedoch noch nicht rein genug erhalten können.

Durch Schwefelammonium geht das Azotoluol leicht in Hydrazotoluol über, ebenso durch Behandlung mit Natriumamalgam.

2. Azoxytoluol.

Jaworsky unterwarf den zum Reinigen des Azotoluols benutzten Alkohol der Destillation, wobei ein rothes Oel, welches nach einiger Zeit erstarrte, zurückblieb; in demselben vermuthete er die Anwesenheit des Azoxytoluols, es gelang ihm jedoch nicht, dasselbe zu erhalten.

Wenn man das Nitrotoluol in der bei Bereitung des Azotoluols angegebenen Weise behandelt und dieselben Gewichtsmengen innehält, so ist die Ausbeute an Azoxytoluol, welches stets neben dem Azotoluol gebildet wird, eine sehr geringe, man erhält es hingegen reichlich, sobald man die Menge des zur Lösung des Nitrotoluols verwendeten Alkohols vermindert. Daher empfiehlt es sich, hat man es vornemlich auf die Gewinnung von Azoxytoluol abgesehen, das Nitrotoluol in nur dem sechsfachen Gewichte Alkohol zu lösen, im Uebrigen aber wie angegeben zu verfahren. Nach vollendeter Einwirkung krystallisirt das Azoxytoluol mit dem Azotoluol aus der erkalteten Flüssigkeit aus und bleibt beim Reinigen des Azotoluols in dem Alkohol gelöst, aus welchem es, nachdem ein Theil des Alkohols durch Destillation entfernt worden, in gelben Nadeln anschießt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

0,4728 gaben 1,2873 Kohlensäure

„ „ 0,2709 Wasser.

Theorie	Versuch
$C_{14} = 74,33$	74,25
$H_{14} = 6,19$	6,37
$N_2 = 12,39$	
$O = 7,09$	
<hr/>	
100,00.	

Das Azoxytoluol krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln, welche bei 70° schmelzen; höher erhitzt liefern sie Toluidin und Azotoluol; in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Rauchende Salpetersäure löst das Azoxytoluol leicht, auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Product der Nitrirung ab und lässt sich aus demselben durch Behandlung mit heissem Alkohol eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, während ein in Alkohol fast unlöslicher Theil als gelbes Pulver zurückbleibt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Azoxytoluol gelöst und durch Hinzufügen von Wasser unverändert wieder abgeschieden, nach kurzer Zeit färbt sich eine solche Lösung jedoch dunkel und wird das Azoxytoluol zum Theil zersetzt. Aus der Lösung in rauchender Säure wird durch Wasser eine rothe harzige Masse abgeschieden.

Brom wirkt auf das Azoxytoluol heftig ein unter Entwicklung von Bromwasserstoff, durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich die entstandene Verbindung reinigen, doch schwer von etwas beigemengtem Azoxytoluol, welches fast gleiche Löslichkeit besitzt, befreien.

I. 0,6424 gaben 1,3155 Kohlensäure.

„ „ 0,2607 Wasser.

II. 0,5456 gaben 0,3329 Bromsilber.

Diese Versuche zeigen, dass das neue Product das einfach bromirte Azoxytoluol und nach der Formel $C_{14}H_{13}BrN_2O$ zusammengesetzt ist.

Theorie	Versuch	
	I	II
$C_{14} = 55,08$	55,83	—
$H_{13} = 4,26$	4,51	—
$N_2 = 9,18$	—	—
$O = 5,26$	—	—
$Br = 26,22$	—	25,96
<hr/>		
100,00.		

Diese Verbindung bildet kleine hellgelbe Tafeln, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen und deren Schmelzpunkt bei 74° liegt.

Durch Natriumamalgam und Schwefelammonium wird das Azoxytoluol direct in Hydrazotoluol übergeführt.

3. Hydrazotoluol.

Werigo liess Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Azotoluol einwirken, brachte die entfärbte Lösung zur Trockne und zog den Rückstand mit Aether aus, worauf nach dem Verdunsten das Hydrazotoluol in farblosen Blättchen zurückblieb.

Eine alkoholische Lösung von Azotoluol, mit Natriumamalgam unter Zusatz von Essigsäure behandelt, wird zuletzt gelblich, und es scheiden sich beim Erkalten kleine quadratische Tafeln von Hydrazotoluol ab, daneben aber stets Krystallnadeln von Azotoluol, von denen es nicht getrennt werden kann.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung von Azotoluol wird diese gleichfalls entfärbt, giesst man sie dann in Wasser, sammelt den Niederschlag, löst ihn bei gelinder Wärme in Alkohol, so erhält man beim Erkalten grosse Krystalle von Hydrazotoluol, welche gelb gefärbt und mit Azotoluol vermenget sind.

Da die Schwierigkeit der Darstellung eines reinen Hydrazotoluols in dem Umstande liegt, dass es in Berührung mit Alkohol und der Luft sich äusserst leicht in Azotoluol zurückverwandelt, der Art, dass eine alkoholische Lösung beim Stehen, mehr noch beim Eindampfen, bald beträchtliche Mengen von Azotoluol enthält, so lag es nahe, die Reindarstellung des Hydrazotoluols bei Luftabschluss zu versuchen, wie ich es denn auf solche Weise in völlig farblosen Krystallen erhielt. Es wurde das Azotoluol mit einer sehr gesättigten alkoholischen Schwefelammoniumlösung in Röhren eingeschlossen bei 100° so lange erhitzt, bis alles gelöst war; die braune Flüssigkeit wurde beim Erkalten gelb, und es schieden sich grosse Krystalltafeln ab, welche nach dem Waschen mit Wasser völlig farblos waren. In grösserer Menge lässt sich das Hydrazotoluol erhalten, wenn man Azotoluol oder noch besser Azoxytoluol, seiner leichteren Löslichkeit wegen, mit der gesättigten Schwefelammoniumlösung in einem starkwandigen, verkorkten und zugebundenen Kolben auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Das aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirte Hydrazotoluol wird mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Reinheit der auf diese Weise dargestellten Verbindung wird durch folgende Analyse dargethan:

0,357 gaben 1,0372 Kohlensäure

„ „ 0,2501 Wasser.

Der Formel $C_{14}H_{16}N_2$ entsprechen folgende Werthe:

Theorie	Versuch
$C_{14} = 79,24$	79,21
$H_{16} = 7,54$	7,76
$N_2 = 13,22$	
100,00.	

Das Hydrazotoluol bildet grosse farblose Tafeln oder Nadeln, welche bei 124° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen Azotoluol und Toluidin liefern. In Wasser löst es sich nicht, leicht dagegen in Aether, Alkohol und Benzol, die anfangs farblose Lösung färbt sich an der Luft namentlich beim Kochen bald gelb und enthält Azotoluol; mit Säuren versetzt wird sie sofort roth und scheidet bald Azotoluol ab, während ein Toluidinsalz gelöst bleibt, auch durch Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure findet diese Umwandlung allmählich statt. Dagegen wird durch schweflige Säure das Hydrazotoluol in die isomere dem Benzidin entsprechende Verbindung übergeführt.

4. Tolidin.

Während das Hydrazobenzol auf Zusatz einer Säure sehr leicht in ein Benzidinsalz sich verwandelt, gelingt es nicht auf dieselbe Weise aus dem Hydrazotoluol die entsprechende Base, das Tolidin, zu erhalten, da sich das Hydrazotoluol in Azotoluol und Toluidin spaltet; nur durch schweflige Säure wird diese Umwandlung vollzogen.

Eine in gelinder Wärme hergestellte Lösung von Hydrazotoluol in Alkohol wurde mit schwefliger Säure gesättigt. Aus der nun röthlich gefärbten Flüssigkeit schied sich nach Zusatz von Wasser einiges Azotoluol ab, worauf, nachdem durch weiteren Wasserzusatz keine Trübung mehr bewirkt ward, die erwärmte Flüssigkeit filtrirt wurde. Durch Ammoniak wurde im Filtrat die Base abgeschieden und nach dem Auswaschen mit Wasser möglichst schnell getrocknet. Die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2$ ergibt sich aus folgender Analyse:

0,3115 gaben 0,9011 Kohlensäure

„ „ 0,2181 Wasser.

	Theorie	Versuch
C_{14}	= 79,24	78,87
H_{16}	= 7,54	7,77
N_2	= 13,22	
	100,00.	

Das Tolidin bildet dünne geruchlose Krystallblättchen, die anfangs farblos sind, beim Trocknen aber sich bald gelb oder bräunlich färben. Es schmilzt bei 103° und färbt sich dabei braun. In heissem Wasser löst es sich und krystallisirt nach dem Erkalten in farblosen Blättchen, leichter ist es in Alkohol und Aether löslich; nach einiger Zeit wird die Lösung roth. Von Säuren wird es sofort gelöst, die schwach röthliche Lösung wird nach kurzer Zeit besonders beim Erhitzen dunkelroth. Die Salze sind meist röthlich gefärbt, das schwefelsaure krystallisirt in Nadeln, das salzsaure in Tafeln; das pikrinsaure Salz bildet glänzende rothgelbe Nadeln. In einer Lösung des salzsauren Tolidins entsteht durch Platinchlorid ein dunkelrother Niederschlag.