

Lieben und Rossi¹⁾ fanden, dass das primäre Amin des normalen Butylalkohols aus Blei-, Kupfer-, Silber-, Magnesium- und Thonerdesalzlösungen die Metalle als Oxyhydrate fällt, und dass ein Ueberschuss des Fällungsmittels die Niederschläge des Silbers und Kupfers wieder löst. Das Amin des secundären Butylalkohols fällt dieselben Metalle aus ihren Lösungen als Oxyhydrate, löst aber nur Silberoxyd- und Thonerdehydrat, hingegen keine Spur von Kupfer- oder Zinkhydrat, das nach Würtz²⁾ von einem Ueberschuss des Gährungsbutylamins gelöst wird.

Eine nicht unwesentliche Abweichung des Amins des secundären Butylalkohol vom Gährungsbutylamin liegt ferner in dem Verhalten gegen Oxalsäureäther. Während letzteres mit Oxalsäureäther in der Kälte sofort eine Ausscheidung von Butyloxamid veranlasst, erhält man diesen Körper aus dem primären Amin des secundären Butylalkohols weder in der Kälte, noch durch kürzere oder längere Digestion bei 100°.

Ebensowenig wie es Reimer³⁾ gelungen ist, die quartäre Base des Gährungsbutylamins zu erhalten, konnte ich diese Verbindung aus dem Amin des secundären Butylalkohols darstellen. Durch wiederholtes Digeriren der Amine mit Jodbutyl bei 100° wurden bedeutende Mengen gasförmigen und condensirten Butylens gebildet. Die Quantität der Amine war durch wiederholtes Digeriren mit Jodbutyl derart zusammengeschrumpft, dass an eine Trennung des secundären vom tertiären Amin, die bei grösseren Mengen schwer genug ausführbar ist, bei den mir zu Gebote stehenden geringen Mengen nicht zu denken war. Es konnten übrigens, dem Siedepunkte nach zu urtheilen, vom tertiären Butylamin nur geringe Mengen gebildet worden sein.

So leicht sich aus den normalen Alkoholen die Amine bis zur quartären Base gewinnen lassen, gelingt dies beim primären Pseudo-butylalkohol nur noch bis zum tertiären Amin, während sich beim secundären Butylalkohol selbst das tertiäre Amin nur schwer zu bilden scheint und man beim tertiären Butylalkohol bisher nur auf Umwegen das primäre Amin erhalten konnte.

375. M. T. Lecco aus Belgrad: Ueber einen dem Magdalaroth analogen Farbstoff.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXX.)

In seiner Abhandlung über das Magdalaroth hat Hr. Prof. Hofmann⁴⁾ bereits die Beobachtung mitgetheilt, dass sich bei der Ein-

¹⁾ Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 172.

²⁾ Würtz, Ann. Chem. Pharm. XCIII, 124.

³⁾ Reimer, Jahresb. 1870, 487.

⁴⁾ Hofmann, diese Berichte II, 413.

wirkung von Anilin und Toluidin auf Azodinaphtyldiamin zwei durch ihre Fluorescenzerscheinungen ausgezeichnete, rothe Farbstoffe bilden, welche dem unter denselben Bedingungen durch Naphtylamin entstehenden sehr ähnlich sind. Er hat ferner die Ansicht ausgesprochen, dass der von den HHrn. Martius und Griess¹⁾ durch Erhitzen von Azodiphenyldiamin mit salzsaurem Anilin erhaltene blaue Farbstoff wahrscheinlich die dem Magdalaroth entsprechende Verbindung in der Benzolreihe sein möge, eine Ansicht, welche durch spätere in Gemeinschaft mit Hrn. A. Geyger²⁾ ausgeführte Versuche bestätigt worden ist.

Die durch Wechselwirkung von Azodinaphtyldiamin einerseits und Anilin und Toluidin andererseits entstehenden Farbstoffe sind bisher nicht genauer untersucht worden. Es schien gleichwohl von Interesse, die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung dieser mit so merkwürdigen Eigenschaften begabten Körper auch durch den Versuch festzustellen.

Ehe ich jedoch über die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche Bericht erstatte, sei es mir vergönnt, einige Bemerkungen über das als Ausgangspunkt dienende Material, das Azodinaphtyldiamin voranzuschicken. Dieser Körper wurde nach der Methode der HHrn. Perkin und Church³⁾ dargestellt, indem man auf 2 Mol. salzsaures Naphtylamin, 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Kaliumhydrat einwirken liess.

Bei dieser Darstellung kommt es wesentlich darauf an, dass die angewendeten Lösungen den richtigen Concentrationsgrad haben. Wendet man z. B. eine kaltgesättigte Lösung von salzsaurem Naphtylamin an (eine solche Lösung enthält 3.5 g. Salz in 100 ccm. Wasser von 17^o), so erfolgt auf Zusatz von mässig concentrirten Lösungen von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrit augenblickliche Abscheidung eines mit grossen Mengen harziger Materien gemengten Productes. Sucht man diesem Uebelstande durch Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen zu begegnen, so kann der Fall eintreten, dass das Kaliumnitrit gar nicht mehr zur Wirkung kommt und nur durch das Alkali die freie Base gefällt wird, welche zunächst als weisse Färbung erscheint, aus der sich aber bald lange Nadeln ausscheiden. Und nicht nur der Grad der Verdünnung spielt bei diesem Prozesse eine wichtige Rolle, sondern auch die Temperatur, so dass es schwer sein würde, eine für alle Fälle brauchbare Vorschrift für die Bereitung der Azobase zu geben. Je kälter die Lösung des Salzes ist, destoweniger braucht man sie zu verdünnen. Man wird stets

1) Martius und Griess, Monatsberichte der Berl. Akad. 1866, S. 171.

2) Hofmann und Geyger, diese Berichte V, 472.

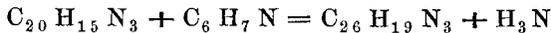
3) Perkin und Church, Chem. Soc. An. 3.

wohlthun, einen Vorversuch zu machen und nur dann an die Darstellung grösserer Mengen heranzutreten, wenn der beim Vermischen der Lösungen entstehende Niederschlag nicht dunkelbraun, sondern bräunlich roth erscheint.

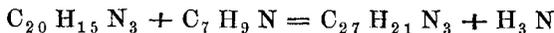
Das auf diese Weise als rothbrauner Niederschlag erhaltene Azodinaphtyldiamin lässt sich bequem durch Auflösen in einer Mischung von Alkohol und Aether reinigen. Die kochend heiss filtrirte Lösung wird allmählich mit heissem Wasser versetzt, bis eine Färbung entsteht. Nach einigen Augenblicken scheidet sich alsdann das Azodinaphtyldiamin in rothbraunen Nadeln aus, welche das Licht metallisch grün reflectiren. Durch Anwendung von Alkohol allein, wie es Hr. Perkin angiebt, ist mir die Reindarstellung der Azobase, welche für die Umwandlung in Farbstoff erste Bedingung ist, nicht gut gelungen.

Noch will ich bemerken, dass ich den Schmelzpunkt des reinen Azodinaphtyldiamins wesentlich anders gefunden habe, als ihn Hr. Perkin angiebt. Nach dem genannten Forscher liegt derselbe bei 135° , die von mir dargestellte reine Base verschiedener Bereitung schmolz stets bei $173-175^{\circ}$.

Was nun die Umwandlung dieses Körpers in die dem Magdalaroth entsprechende, theilweise wenigstens der Phenyl- und Tolyldreihe angehörige Farbstoffe anlangt, so durfte man erwarten, dass sie sich nach den Gleichungen:



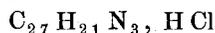
und



vollziehen würde.

Um diese Auffassung durch den Versuch zu bethätigen, erhitze ich Azodinaphtyldiamin mit salzsaurem Paratoluidin längere Zeit auf 170 bis 180° . Die erhaltene Schmelze enthielt neben dem entstandenen rothen Farbstoff reichliche Mengen Salmiak, was schon als Beweis gelten konnte, dass die Reaction ähnlich wie bei der Bildung des Magdalaroths verlaufen sei. Um den gebildeten rothen Farbstoff zu isoliren, wurde das Rohproduct nach dem Auswaschen des Salmiaks in das salzsaure Salz verwandelt und aus demselben die Base durch Alkali wieder ausgefällt. Nachdem man diese beiden Operationen mehrere Male wiederholt hatte, wurde das salzsaure Salz aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch es allerdings unter starkem Substanzverlust schliesslich in kleinen Nadeln mit metallisch grünem Reflex erhalten wurde.

Die Analyse zeigte, dass man es in der That mit einem Salze von der Zusammensetzung:



zu thun hatte.

Das auf die angegebene Weise dargestellte Salz ist in Alkohol

leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung zeigt die nämliche Fluorescenzerscheinung wie das Magdalaroth selbst. Die rein wässrige Lösung zeigt diese Erscheinung nicht, doch kommt sie durch Versetzen derselben mit wenigen Tropfen Alkohol zum Vorschein.

Ich beabsichtige, diese Untersuchung weiter fortzusetzen und namentlich noch einige weitere Salze der bereits beschriebenen Farbstoffe, sowie auch den entsprechenden Körper der Phenylreihe darzustellen.

376. A. W. Hofmann: Ueber das ätherische Oel von *Lepidium sativum*.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXI.)

In Mittheilungen, welche der Gesellschaft vor einigen Monaten vorgelegen haben¹⁾, wurde gezeigt, dass die ätherischen Oele von *Tropaeolum majus* und *Nasturtium officinale* vorwiegend aus den Nitrilen beziehungsweise der Phenylessig- und Phenylpropionsäure bestehen. Dieses unerwartete Ergebniss musste den Wunsch rege machen, die ätherischen Oele noch einiger anderer den genannten nahestehender Pflanzen zu untersuchen. Die Erfüllung dieses Wunsches ist wiederum durch das lebhaftere Interesse möglich geworden, welches Hr. Dr. Hugo Trommsdorff diesen Versuchen hat schenken wollen.

Von einer ganzen Reihe von ätherischen Oelen, welche derselbe die Güte gehabt hat in seinem Laboratorium für mich destilliren zu lassen, ist mir eines noch zeitig genug vor Beginn der Ferien zugegangen, um es alsbald untersuchen zu können. Es ist dies das ätherische Oel der gewöhnlichen Kresse (Gartenkresse im Gegensatz zu Brunnenkresse), *Lepidium sativum*, einer Pflanze, welche wie die Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*) der Familie der Cruciferen angehört.

Was die Darstellung anlangt, so theilt mir Hr. Trommsdorff mit, dass die Pflanze unmittelbar nach dem vollständigen Abblühen in einem Holzbottig auf dem ein Metallhelm aufsass, mit Wasserdampf destillirt wurde. Da dem wässrigen Destillat keine Oelschicht aufschwamm, so wurde es mit Benzol ausgeschüttelt, welches dem Wasser eine sehr erhebliche Menge Oel entzog. 73 Kg. der Pflanze lieferten 84 g. des nahezu reinen Oeles.

Wie ich es erhielt war dasselbe klar und durchsichtig von lichtgelber Farbe, welche aber bei der Rectification alsbald verschwand.

Hatte mich schon der Geruch des Lepidiumöls lebhaft an den des Tropäolumöls erinnert, so musste durch die Bestimmung des Siede-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 518.