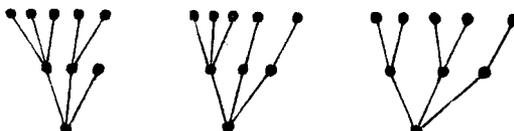


Es mag hier bemerkt werden, dass die Zahl der centrischen Bäume wie folgt erhalten wird; z. B. wenn  $n = 9$ :

Zahl der Hauptäste.	Höhe			
	2	3	4	
2	1	7	1	9
3	3	3	.	6
4	4	1	.	5
	8	11	1	20

Hieraus ergibt sich, dass bei drei Hauptästen von der Höhe 2 man drei Bäume hat, nämlich:



Die Gesamtzahl wird so in kleinere Zahlen zerlegt und die Bäume einer jeden Unterabtheilung lassen sich leicht aufbauen, ohne befürchten zu müssen, dass ein Uebersehen oder eine Wiederholung stattfände.

### 319. J. Annaheim: Ueber Tetraazooxysulfobenzid.

(Eingegangen am 5. August.)

In einer früheren Mittheilung (diese Ber. VII, 436) habe ich kurz angegeben, dass durch Behandeln des salz- oder schwefelsauren Diamidooxysulfobenzids mit salpetrigsaurem Kalium in wässriger Lösung ein rother Farbstoff erhältlich sei. Schon bereits vor anderthalb Jahren habe ich nämlich bei Anlass der Analyse genannter salzsauren Verbindung die Wahrnehmung gemacht, dass, wenn man das Filtrat, nachdem die Salzsäure mit  $\text{AgNO}_3$  ausgefällt ist, einige Zeit für sich stehen lässt, sich allmählig ein zinnoberrother Niederschlag bildet. Gleichzeitig beobachtet man, dass die dem Lichte zugekehrte Seite des Becherglases weit stärker roth ist, als die abgekehrte. Offenbar war es die salpetrige Säure, welche, vorher mit Salpetersäure versetzt, nach und nach diese Umwandlung bewirkte.

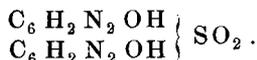
Um dies zu entscheiden, wurde reines, salzsaures Diamidooxysulfobenzid mit salpetrigsaurem Kalium (im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Mol.) in wässriger Lösung zusammengebracht und wenig ver-

dünnte Schwefel- oder Essigsäure zugesetzt. Ein Zusatz von Säure ist übrigens gar nicht nöthig, da die Amidoverbindung schon 2 Moleküle Salzsäure enthält. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelbröthlich und in Kurzem beginnt die Ausscheidung einer rothen Verbindung.

Bei einer ganzen Reihe derartig angestellter Versuche habe ich beobachtet, dass sich der rothe Farbstoff nie direct bildet, sondern es entsteht immer zuerst ein gelber Körper, der erst nach und nach in die rothe Form übergeht, oft erst nach Wochen vollständig. Filtrirt man den Niederschlag ab, so beginnt die Ausscheidung von Neuem, um so rascher und leichter, je mehr man die Flüssigkeit mit Luft und Licht zusammenbringt.

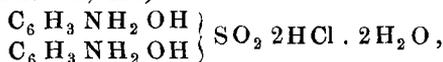
Es handelte sich also zunächst vor Allem darum, die Zusammensetzung des gelben Zwischenproductes kennen zu lernen, um so mehr, da man den rothen Farbstoff sehr schwer rein und bis jetzt nicht krystallisirt erhalten kann.

Nach dem, was wir von A. Baeyer über die Nitrosoverbindungen wissen, liess sich vermuthen, es möchte auch hier ein derartiger Körper vorliegen, der nachher durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser oder sonstwie in den rothen Farbstoff übergeht. Hierüber angestellte Versuche haben ergeben, dass, wenigstens unter den von mir eingehaltenen Bedingungen, sich eine Nitroformbindung nicht bildet, dass vielmehr die Reaction weiter geht und eine Azoverbindung entsteht, nämlich Tetraazooxysulfobenzid von der Zusammensetzung:



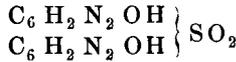
Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man in folgender Weise.

In 70 Gr. käuflichem absol. Alkohol löst man 15 Gramm reines, salzsaures Diamidooxysulfobenzid, krystallisirt von der Zusammensetzung (diese Ber. VII, 436)



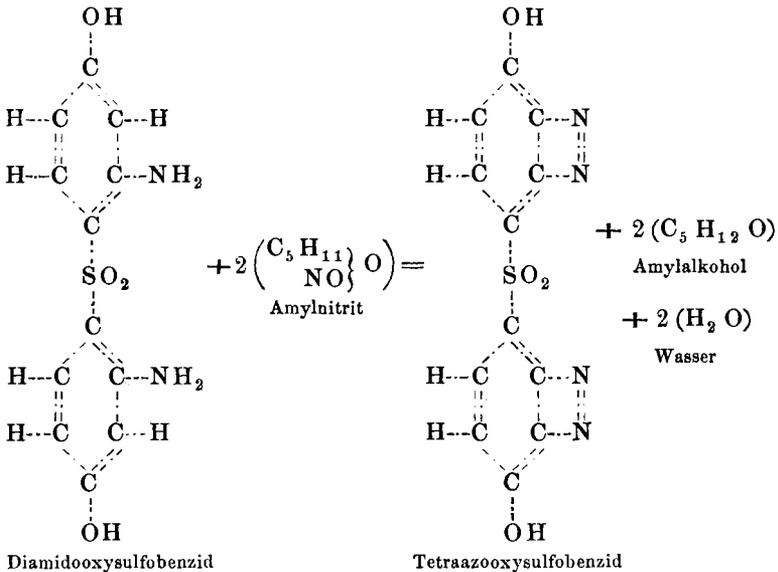
filtrirt und setzt die gleiche Gewichtsmenge, also 15 Gramm Amylnitrit zu. Sofort beginnt eine Trübung, die Flüssigkeit erwärmt sich leise und in wenigen Minuten ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. (Bei dem hier beschriebenen Versuche wurde während des Zusammenbringens der Substanzen nicht extra abgekühlt, nur nachher das Glas in etwas kaltes Wasser gestellt. Ob bei sehr starkem Abkühlen die Reaction etwas anders verläuft, werden spätere Versuche lehren.) Nach etwa einer Viertelstunde filtrirt man bei möglicher Dunkelheit auf dem Platintrichter rasch ab, presst einige Mal zwischen Fliesspapier und trocknet über Schwefelsäure. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

- I. 0.3058 Gramm lieferten bei der Verbrennung 0.5326 Grm. CO<sub>2</sub> oder = 0.1453 Grm. C und 0.0664 Grm. H<sub>2</sub> O oder 0.0073 Grm. H;  
 II. 0.3078 Grm. Substanz mit HNO<sub>3</sub> eingeschmolzen, ergaben 0.2358 Grm. Ba SO<sub>4</sub> oder = 0.032385 Gr. S;  
 III. 0.3068 Grm. Substanz im Kohlensäurestrom verbrannt, lieferten bei 18° Cels. und 728.5<sup>mm</sup> Barometerstand 51.2 CC. Stickstoff.  
 Die Formel

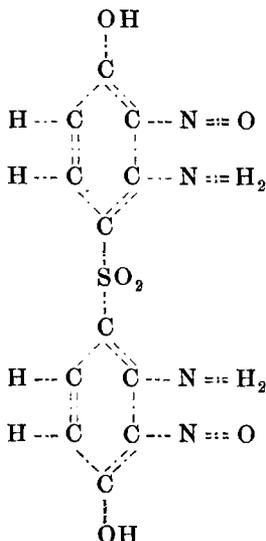


	verlangt:	gefunden:
C <sub>12</sub> = 144	47.68 pCt.	47.51 pCt.
H <sub>6</sub> = 6	1.98 -	2.38 -
N <sub>4</sub> = 56	18.54 -	18.39 -
S = 32	10.59 -	10.52 -
O <sub>4</sub> = 64	21.19 -	

Der neue Körper ist somit Tetraazooxysulfobenzid und entsteht nach der Gleichung:



vorausgesetzt, dass der Amidogruppe jene Stellung zukommt. Nach dieser Formel würde der Wasserstoff der Hydroxylgruppe unverändert bleiben und der Stickstoff direct an den Kohlenstoff gebunden sein. Salzsäure geht in die Verbindung nicht ein. Vermuthlich entsteht im ersten Moment der Reaction (in grosser Kälte) Dinitrosodiamidooxysulfobenzid von der Formel:



und nachher treten der Wasserstoff der Amido- und der Sauerstoff der Nitrosogruppe unter Wasserbildung aus.

Tetraazooxysulfobenzid krystallisirt in prachtvollen, sechsseitigen, mikroskopischen Blättchen, welche dem rhombischen System angehören und von ausgezeichneter Goldfarbe sind, ist unlöslich in Weingeist, löslich dagegen in salzsäurehaltigem Wasser mit rother Farbe. Aus der siedenden Lösung scheidet sich die Verbindung wieder in gelb- bis braunrothen Flocken ab, welche bei häufigem Umrühren und Stehen an der Luft rasch in den zinnoberrothen Farbstoff übergehen. Dieselbe Umwandlung erleidet der Körper mit Wasser zusammengebracht, auch ohne Erwärmen, namentlich sehr rasch, wenn das directe Sonnenlicht darauf fällt. Ueberhaupt ist derselbe sehr lichtempfindlich. Bringt man etwas der vollkommen trockenen Substanz zwischen zwei Uhrgläsern an das gewöhnliche Tageslicht, so wird sie in wenigen Minuten auf der Oberfläche tief roth, während sie unter denselben Umständen in der Dunkelheit unverändert bleibt. (Ist bei der Vorbereitung für die Analyse sehr zu berücksichtigen.) Das Filtrirpapier, zwischen welchem die Verbindung abgepresst wurde, bleibt im zusammengefalteten Zustande weiss, ausgebreitet wird es sofort roth. Erhitzt man die Azoverbindung auf ungefähr  $120^{\circ}$ , so verpufft sie mit ziemlicher Heftigkeit. Ein Lösungsmittel, in dem man leicht unverändert umkrystallisiren kann, kenne ich einstweilen noch nicht. Die Zusammensetzung des rothen Farbstoffs, der sich also aus der Azoverbindung ohne Austritt von Stickstoff in Berührung mit Luft und Wasser bildet, ist mir bis jetzt nicht bekannt, ich hoffe aber in Bälde hierüber berichten zu können.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die Reindarstellung des salzsauren Amidooxysulfobenzids. Zur Gewinnung dieser Verbindung behandelt man, wie früher schon angegeben, 50 Grm. Nitrooxysulfobenzid mit 120 Gramm Zinn und  $\frac{1}{2}$  Liter conc. reine Salzsäure in einer offenen Porzellanschale unter Erwärmen, bis sich das Zinn gelöst hat, verdünnt mit Wasser auf 3 Liter, leitet  $H_2S$  ein und dampft ab. Um nun die durch das Erhitzen stark gebräunte Substanz ohne grosse Verluste in möglichster Reinheit zu erhalten, wie sie namentlich zur Darstellung der Azoverbindung nöthig ist, da man letztere nicht mehr umkrystallisiren kann, verfährt man am besten in der Weise, dass man die Krystalle in möglichst wenig kaltem Wasser löst, filtrirt und nun unter Abkühlen gasförmige Salzsäure einleitet. Die Amidoverbindung ist in kalter Salzsäure fast vollständig unlöslich und scheidet sich bei einer gewissen Concentration wieder krystallinisch ab. Der Farbstoff bleibt grösstentheils in Lösung.

**320. Alex. Naumann: Ueber die Wärmecapacität der Gase, insbesondere des Quecksilberdampfes.**

(Eingegangen am 8. August.)

Vor Kurzem haben Kundt und Warburg<sup>1)</sup> durch den Versuch die specifische Wärme des Quecksilbergases bei constantem Volum bezogen auf Luft = 1 zu 0.60 gefunden. Es entspricht diese Zahl genau der in Wärmeeinheiten angegebenen „Minimalgrenze der specifischen Wärme“ bei constantem Druck bezogen auf das von der Gewichtseinheit Luft erfüllte Volum, welche ich<sup>2)</sup> vor 8 Jahren zu 0.17 bestimmte.

Meine damalige Aeusserung: „Jedenfalls wäre der experimentale Nachweis, dass diese specifische Wärme dem Quecksilber oder Cadmium zukomme, der sicherste Beweis nicht nur dafür, dass das Molekül beider Körper wirklich durch ein Atom gebildet wird, sondern auch dafür, dass die Moleküle der meisten anderen unzerlegten Körper aus zwei Atomen, und nicht aus einem Vielfachen von zwei Atomen, zusammengesetzt sind, und dass diejenigen des Phosphors und Arsens aus vier Atomen bestehen“ enthält vollständig die für die Chemie wichtigsten Folgerungen aus der nun durch die Beobachtung bestätigten specifischen Wärme des Quecksilbergases, in Uebereinstimmung mit den anderweitigen, am Ende dieser Mittheilung kurz zusammengefassten, dortigen Ergebnissen bezüglich der Wärmecapacität der Gase.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 945.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1867, 142. 282; Jahresber. f. Chemie 1867, 63.