

Bedingungen aus Salicylsäure auch durch die erstere β -Phenoldicarbon- säure erhalten werden kann. Das nahezu gleiche Verhalten der Oxytri- mesinsäure und der β -Phenoldicarbonsäure lässt es möglich erscheinen, dass selbst bei der sorgfältigsten Untersuchung kleine Mengen der der letzteren Verbindung Hrn. Ost, dem die Eigenschaften derselben noch nicht bekannt waren, entgangen sind.

Der eine von uns (K. L. Reimer) beschäftigt sich zur Zeit mit der Untersuchung weiterer Derivate der Aldehydosalicylsäuren; es ist ihm schon jetzt gelungen, die Aldehydgruppen dieser Verbindungen in den Rest $-\text{CH}_2\text{OH}$ des einfachsten Alkohols (des Methylalkohols) überzuführen und so Alkoholosalicylsäuren darzustellen; er wird sich erlauben, über die Resultate seiner Untersuchung der Gesellschaft später weitere Mittheilungen zu machen.¹⁾

399. P. G. W. Tybke: Ueber einige Diazobenzol-Verbindungen.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Seit langer Zeit schon ist es bekannt, dass aromatische Diazo- Verbindungen auf Oxyderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe einwirken. Griess²⁾ war der Erste, diesen Versuch anzustellen, und wendete zu diesem Zwecke das Phenol an. Später liessen Baeyer und Jäger³⁾ Diazobenzol auf Resorcin einwirken, und erhielten gleichfalls eine Verbindung.

Diese letztere Verbindung ist von Interesse, weil sie den Chry- soïdinen so nahe verwandt ist, und diese Art von Körpern, wie Witt in seiner schönen Arbeit über das Chrysoïdin und seine Umsetzungen bemerkt, als die sauren Analoga der Chrysoïdine betrachtet werden können.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich einige von diesen Körpern näher untersucht.

¹⁾ In analoger Weise wie auf Salicylsäure und Paroxybenzoesäure wirkt Chloro- form in alkalischer Lösung auf Methoxybenzoesäure ein. Bei der Isolirung der aus Methoxybenzoesäure entstehenden aldehydartigen Verbindungen sind Hr. K. Reimer und ich auf erhebliche Schwierigkeiten gestossen, welche das Abschliessen der be- treffenden Untersuchung verzögert haben. Hr. K. Reimer, welcher in der Technik thätig ist, kann aus diesem Grunde nur einen begrenzten Theil seiner Zeit auf wissenschaftliche Untersuchungen verwenden. Ich habe es daher in einzelnen Fällen übernommen, die Reimer'sche Reaction zusammen mit einigen anderen Freunden weiter zu verfolgen. Eine Mittheilung über eine in Gemeinschaft mit Hrn. C. Schot- ten ausgeführte Untersuchung der aus den drei verschiedenen Kresolen entstehenden Aldehyde, sowie der denselben entsprechenden Homosalicylsäuren und Homoparoxy- benzoesäuren wird in einem der nächsten Hefte der Berichte zum Abdruck gelangen.

Ferd. Tiemann.

²⁾ *Proceed. R. S. Lond.* XIII, 380.

³⁾ Diese Berichte VIII, 151.

Ich stellte mir zunächst das Dioxyazobenzol von Baeyer und Jäger wieder dar, um Brom darauf einwirken zu lassen.

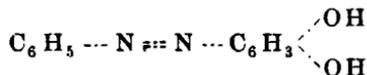
Dioxyazobenzol (Azobenzol-Dioxybenzol).

Wenn man wässrige Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Resorcin zusammengießt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein schöner, rother Niederschlag ab, den die HH. Baeyer und Jäger bereits¹⁾ im Vorübergehen beschrieben haben, und deren Schmelzpunkt sie bei 166° angeben. Ich habe jedoch gefunden, dass dieser rothe Körper aus zwei Isomeren besteht, die ich mit Alpha- und Beta-dioxyazobenzol bezeichnen will. Die Scheidung kann bewerkstelligt werden, indem man das Gemenge mit kaltem Alkohol, worin die Beta-Verbindung weniger löslich ist, behandelt.

Das Alpha-dioxyazobenzol, welches den Hauptbestandtheil bildet, schmilzt bei 161°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, ganz unlöslich in Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Wasser in prachtvollen, kleinen, rothen Krystallnadeln gefällt. In verdünnten Alkalien löst es sich mit schön gelbrother Farbe, und wird auf Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Beta-dioxyazobenzol unterscheidet sich von letzterem hauptsächlich im Schmelzpunkt, der bei 215° (uncorr.) liegt. Es ist schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten der Lösung in ganz kleinen, feinen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt. Es verhält sich gegen Alkalien und Säuren, wie die Alpha-Verbindung.

Die Analyse wurde mit einem Gemenge der beiden Körper gemacht, und lieferte Zahlen, die wie die von Baeyer und Jäger erhaltenen zu der Formel



führen.

1) 0.3270 Gr. Substanz gaben 0.8035 Gr. Kohlensäure und
0.1452 Gr. Wasser

entsprechend folgenden Werthen:

	Theorie.		Versuch.
C ₁₂	144	67.28	67.01
H ₁₀	10	4.67	4.93
N ₂	28	13.08	—
O ₂	32	14.97	—
	214	100.00	

¹⁾ Diese Berichte VIII, 751.

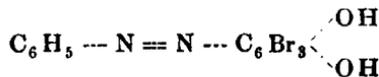
Einwirkung von Brom auf Alphadioxyazobenzol.

Fügt man zu einer ziemlich concentrirten Eisessiglösung von Alphadioxyazobenzol einen Ueberschuss von Brom, so erstarrt nach wenigen Augenblicken, zumal beim Umrühren, die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus kleinen, rothen Nadeln besteht. Die Krystalle müssen sogleich abfiltrirt werden, da sie sich selbst bei kürzester Berührung mit Ueberschuss von Brom und Eisessig zersetzen. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man sie rein; sie zeigten den constanten Schmelzpunkt 186° .

Die Brombestimmung zeigte, dass die Substanz eine tribromirte Verbindung ist.

0.2159 Gr. Substanz gaben nach der Kopp'schen Methode 0.2701 Gr. Bromsilber.

Die Formel

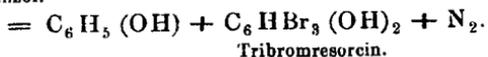
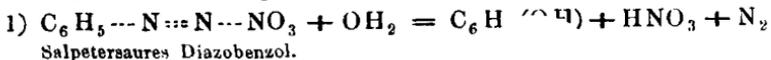


verlangt

	Theorie.	Versuch
Brom	53.21	53.21.

Durch längeres Stehen mit Ueberschuss von Brom und Eisessig, schneller durch Kochen, wird das Tribromdioxyazobenzol vollständig zerstört, und beim Erkalten der heissen Lösung krystallisiren lange, seideglänzende weisse Nadeln aus, die in Alkohol und Aether sich sehr leicht lösen, in kaltem Wasser unlöslich sind. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei sich deutlich der Geruch nach Bromphenol zu erkennen giebt, zeigen sie den constanten Schmelzpunkt 104° . Die Ausbeute war zu klein, um die Substanz einer Analyse zu unterwerfen; allein eine sorgfältige Vergleichung ihrer Eigenschaften, zumal ihres Schmelzpunktes, ihrer Krystallform und ihrer Löslichkeit, mit denen einer Probe von Tribromresorcin, welche ich selbst dargestellt hatte, konnte keinen Zweifel lassen, dass hier der letztere Körper vorlag.

Das Tribromdioxyazobenzol würde sich demnach durch Kochen mit Eisessig und Brom in ähnlicher Weise zersetzen, wie das salpetersaure Diazobenzol durch Kochen mit Wasser. In beiden Fällen werden die Elemente des Wassers aufgenommen und die Körper zerfallen nach folgenden Gleichungen:



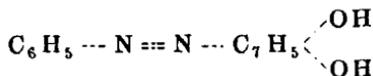
Im zweiten Falle aber wirkt noch das überschüssige Brom auf das sich bildende Phenol, und erzeugt Bromphenol.

Methyldioxyazobenzol (Azobenzoldioxy-methylbenzol).

Man erhält diese Verbindung beim Zusammengiessen wässriger Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Orcin. Nach mehreren Stunden ist die Umbildung vollständig, und die neue Substanz hat sich in Form eines prachtvoll rothen Niederschlages ausgeschieden, welcher durch Waschen mit Wasser, und ein- oder zweimaliges Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser vollständig rein erhalten wird. Sie schmilzt bei 183° , löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und in den Alkalien, aus welch' letzterer Lösung sie durch Säuren wieder gefällt wird. Aus der Lösung in Eisessig wird die Verbindung durch Wasser als ein schön dunkelrothes, körniges Pulver ausgeschieden. Durch Lösen in Essigäther und Versetzen der Flüssigkeit mit Eisessig, bilden sich beim langsamen Verdunsten des Essigäthers prachtvolle, stark glänzende, dunkelrothe Nadeln, die sich zu fächerähnlichen Gruppen vereinigen.

- 1) 0.3329 Gr. Substanz gaben 0.8382 Gr. Kohlensäure und
0.1650 Gr. Wasser,
- 2) 0.3616 Gr. Substanz gaben .39.00 Cc. Stickstoff bei Temp. 26.4°
und Bar. 763.5 Mm.

Die Formel



verlangt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₃	156	68.42	68.66	—
H ₁₂	12	5.26	5.50	—
N ₂	28	12.28	—	12.25
O ₂	32	14.04	—	—
	228	100.00		

Die Lösungen sowohl des Methyldioxyazobenzols als auch des Dioxyazobenzols besitzen eine schöne tiefe Orangefarbe, und eine sehr bedeutende tinctoriale Kraft.

Bekanntlich sind von den aromatischen Dioxy- und Diamido-Körpern nur die Metaverbindungen im Stande, mit aromatischen Diazo-derivaten Farbstoffe zu liefern; und da das Methyldioxyazobenzol sowohl in seiner Farbe, wie in seinen anderen Eigenschaften dem Dioxyazobenzol so sehr ähnlich ist, könnte man wohl vermuthen, dass die Hydroxylgruppen im Orcin dieselbe Stellung einnehmen, wie im Resorcin, welches jetzt als eine Metaverbindung anerkannt wird.

Einwirkung von Brom auf Methyldioxyazobenzol.

Die Darstellung eines Bromderivats bietet hier viel grössere Schwierigkeiten dar, wie bei dem Dioxyazobenzol, weil der gebildete Körper in Gegenwart von überschüssigem Brom und Eisessig oder Wasser sich äusserst leicht zersetzt. Am besten verfährt man wie folgt: Die Substanz wird in Alkohol gelöst und Bromwasser hinzugefügt bis die Lösung anfängt sich zu trüben; alsdann wird sie auf dem Wasserbade eingedampft bis der Alkohol sich verflüchtigt hat und eine aus schönen, dunkelrothen Nadeln bestehende Krystallmasse zurückgeblieben ist. Die Krystalle werden wiederholt in Alkohol gelöst und mit Bromwasser behandelt bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen, und man sicher sein kann, dass die Substanz vollständig bromirt ist. Schliesslich müssen die Krystalle mit Alkohol ausgewaschen werden, um Zersetzungsproducte, die ganz unvermeidlich sind, zu entfernen.

Im reinen Zustande schmilzt die Bromverbindung bei 183°. Von Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien wird sie mit tiefer Orange-farbe gelöst. Wasser fällt sie aus alkoholischer Lösung in mikroskopischen Nadeln.

Die Brombestimmung erwies, dass sich in diesem Falle ein dibromirter Körper gebildet hatte.

1) 0.2475 Gr. Substanz, im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure behandelt, gaben 0.2432 Gr. Bromsilber.

2) 0.2678 Gr. Substanz, in gleicher Weise behandelt, lieferten 0.2579 Gr. Bromsilber.

Die Formel



verlangt

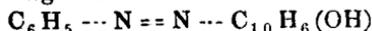
	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Brom	41.45	41.81	40.98

In der zweiten Bestimmung wurde ein kleiner Verlust durch Zerspringen des oberen Theiles des zugeschmolzenen Rohres beim Öffnen erlitten.

Einwirkung von Diazobenzol auf Alphanaphtol.

Wenn man eine wässrige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol in eine ziemlich verdünnte alkoholische, oder besser alkalische Lösung von Alphanaphtol eingiesst, so scheidet sich nach ungefähr 10 Stunden ein rothbrauner Niederschlag ab, dem noch ziemlich viel unverändertes Naphtol beigemischt ist. Das Naphtol kann durch Kochen des Niederschlages mit Wasser und Heissfiltriren entfernt werden, wenn man die Operation so lange wiederholt, bis beim Erkalten des Filtrats kein Naphtol mehr auskrystallisirt. Der Rückstand wird dann

durch Lösen in Alkohol und partielles Fällen mit Wasser im Zustande der Reinheit erhalten. Er stellt ein scheinbar amorphes, aber aus braunen, mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches mit kaltem Alkohol behandelt sich nur zum Theile löst. Der lösliche Theil nach mehrmaligem Fällen aus alkoholischer Lösung zeigte den constanten Schmelzp. 166° . Der Rückstand, welcher einen constanten Schmelzp. von 175° besass, ist wahrscheinlich ein Isomeres, da die Zahlen die bei einer Analyse der gemischten Körper erhalten wurden, genau mit der vorausgesetzten Formel:



stimmt.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

- 1) 0.2982 Gr. Substanz gaben 0.8452 Gr. Kohlensäure und 0.1354 Gr. Wasser.
- 2) 0.3595 - - - 37.10 Cc. Stickstoff bei 27.5° Temp. und 760.7 Mm. Barometer.

	Theorie.		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C_{16}	192	77.41	77.30	—
H_{12}	12	4.83	5.04	—
N_2	28	11.29	—	11.37
O	16	6.47	—	—
	248	100.00.		

Diese Verbindung, die man mit dem Namen Azobenzol-alpha-naphtol bezeichnen kann, löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, auch in Alkalien. Die Lösungen besitzen eine tief rothbraune Farbe und bemerkenswerthe tinctoriale Eigenschaften. Die Farbe der alkalischen Lösungen zeigt schon einen Stich ins Carminrothe.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, schön ausgebildete Krystalle zu erhalten. Durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung bilden sich nur sehr kleine braunrothe Nadeln mit metallisch grünem Reflex.

In concentrirter Salzsäure löst sich die Substanz zu einer tief violetten Flüssigkeit, welche durch Wasserstoff *in statu nascendi* ganz entfärbt wird.

Es war mir unmöglich, durch Einwirkung von Brom, selbst in verdünntesten Lösungen, ein Bromderivat zu erhalten; der sich bildende Körper wird gleichzeitig zerstört. Hält man dieses Ergebniss mit dem beim Methyldioxyazobenzol und Dioxyazobenzol Beobachteten zusammen, so scheint der Schluss nicht unberechtigt, dass die Bromderivate dieser Klasse von Verbindungen in dem Maasse an Stabilität verlieren als der Kohlenstoffgehalt der Oxykohlenwasserstoffe zunimmt. Möglich aber, dass man das Bromderivat durch Einwirkung von Diazobenzol auf bereits bromirtes Naphtol erhalten würde.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Azobenzol-alphanaphtol zu einer prachtvoll violetten Flüssigkeit, und nach längerem Digeriren auf dem Wasserbade fällt auf Zusatz von Wasser ein schmutzig violettschwarzes Pulver aus, wahrscheinlich eine Sulfosäure, welches man durch Waschen mit Wasser und Decantiren von überschüssiger Schwefelsäure befreit. Durch Auskochen des Niederschlages mit Wasser und Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man eine spröde Harzmasse, die sich sehr leicht in Wasser mit tief rothgelber Farbe löst und Seide oder Wolle schön orangeroth färbt. Sie löst sich in Alkalien und wird durch Säuren gefällt.

Ich habe sie noch nicht krystallinisch oder von constantem Schmelzpunkt erhalten können und deswegen noch keine Analyse davon ausgeführt. Ich gedenke jedoch in der nächsten Zeit darauf zurückzukommen. Sie wird wahrscheinlich identisch oder wenigstens isomer mit der von Prof. Hofmann vor Kurzem untersuchten Verbindung sein. Unzweifelhaft verfährt man indessen besser, wenn man damit anfängt das Alphanaphtol in die Sulfosäure überzuführen und dann auf diese das Diazobenzol einwirken lässt, als wenn man die bereits fertig gebildete Verbindung mit Schwefelsäure behandelt. Im letzteren Falle übt die Schwefelsäure eine tiefergreifende Wirkung, ein grosser Theil der Naphtolverbindung wird zerlegt und es wird nicht nur die Ausbeute wesentlich verringert, sondern auch die Reinigung der Säure ausserordentlich erschwert.

400. Alonzo L. Thomsen: Ueber Mono- und Dimethyltoluidin.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Die gute Ausbeute an Monomethylanilin, welche nach Professor Hofmanns¹⁾ Versuchen bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Anilin erhalten wird, weist natürlich auch zur Darstellung der entsprechenden Toluidin-Verbindung auf das genannte Agens hin.

Das Chlormethyl wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in reinen Methylalkohol bei Gegenwart von Chlorzink bereitet. Das Gas passirte einige Flaschen mit Natronlauge, dann Wasser, endlich Schwefelsäure und gelangte so gereinigt und getrocknet in das vorgelegte Toluidin. 350 Gr. reines Paratoluidin wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt, durch welchen Wasserdampf strich, so dass die Temperatur desselben hoch genug gehalten werden konnte, um das Erstarren des Toluidins und eine Verstopfung der Röhre zu ver-

¹⁾ Diese Berichte X, 594.