

Die Apparate mit runden Böden sind empfehlenswerther, weil sie jede beliebig hohe Temperatur, ohne zu springen, aushalten. Zum Schluss bemerken wir noch, dass Hr. Dr. Geissler in Bonn es übernommen hat, den oben beschriebenen Apparat nach unsern Angaben anzufertigen.

**452. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber die Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline.**

(Eingegangen am 12. Oktober; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Vor einem Jahre haben wir<sup>1)</sup> in einer kleinen Notiz unter dem Titel: „Ueber eine neue Bildung des Azobenzols“ unsere Erfahrungen über die Einwirkung von Natrium auf Parabromanilin beschrieben. Damals unterliessen wir es zur Erklärung des unerwarteten Resultates, das mittlerweile von Loring Jackson<sup>2)</sup> eine willkommene Bestätigung erhalten hat, theoretische Speculationen anzustellen, da uns die nothwendigen beweisenden Parallelversuche fehlten. Diese Versäumniss wollen wir heute nachholen, weil uns nun auch die in der Ortho- und Metareihe verlangten Resultate vorliegen.

Wird Orthobromanilin in einer Lösung von wasser- und alkoholfreiem Aether mit Natrium behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Stunden braun, während sich die Natriumscheiben allmählig mit einer schwarzen Kruste bedecken. Wir liessen das Gemisch 14 Tage stehen und unterwarfen es dann der Untersuchung. Das ätherische Filtrat enthielt neben unverändertem Orthobromanilin nur Azobenzol, welches nach dem Abdestilliren des Aethers und Ansäuern mit Salzsäure mit den Wasserdämpfen übergetrieben und durch seinen Schmelzpunkt (65—66°) und Verwandlung in Benzidin erkannt wurde. Der Rückstand enthielt ausser unverändertem Natrium Bromnatrium und Natriumcarbonat.

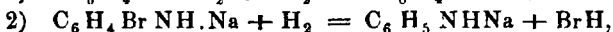
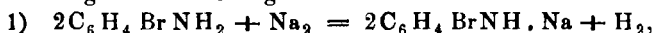
Ein analoges Resultat erhielten wir in der Metareihe. Das leicht zugängliche Metachloranilin lieferte bei gleicher Behandlung wie das Ortho- und Parabromanilin ebenfalls Azobenzol. Neben Natrium, Chlornatrium, Natriumcarbonat und unveränderter Base konnte kein anderes Produkt gefunden werden.

Somit entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Para- oder Orthobromanilin oder Metachloranilin nicht ein Derivat des Diphenyls, sondern stets Azobenzol. Dieser Vorgang lässt keine andere Erklärung zu, als dass sich zunächst eine Anilinnatriumverbindung bildet, welche durch den Sauerstoff der Luft in Azobenzol übergeführt wird.

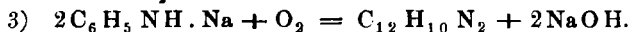
<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1398.

<sup>2)</sup> Ibid. X, 962.

Bekanntlich ersetzt Kalium unter Wasserstoffentwicklung schon bei gelindem Erwärmen leicht ein oder zwei Wasserstoffatome in der Amidogruppe des Anilins (A. W. Hofmann<sup>1</sup>), Merz und Weith<sup>2</sup>), während Natrium schwierig und erst bei 200° (Armstrong<sup>3</sup>) eintritt. Ist jedoch schon ein Wasserstoffatom in der Amidogruppe durch ein Säureradikal vertreten, so wird auch das andere leicht durch Natrium ersetzt (Natriumacetanilid<sup>4</sup>). Einen solchen (mehr sauren) Charakter scheint nun das Anilin auch zu erhalten, wenn ein Wasserstoffatom seines Kernes durch Brom oder Chlor ersetzt ist. Obwohl es uns nicht gelungen ist, die metallhaltigen Zwischenprodukte zu isoliren, so glauben wir nicht fehl zu greifen, wenn wir die Reaction uns nach folgenden Gleichungen verlaufend denken:



d. h. Natrium ersetzt in dem Bromanilin ein Atom der Amidogruppe und wirkt der frei werdende Wasserstoff gleichzeitig auf das Molekül unter Elimination des Bromatoms. Bei Zutritt der Luft oxydirt sich nun der Körper  $C_6H_5NH.Na$ ; es entsteht Azobenzol und  $NaOH$ , welches letztere  $CO_2$  anzieht und Natriumcarbonat bildet:



Derartige Betrachtungen legten es uns nahe, zu versuchen, wie sich das Anilinkalium  $C_6H_5NHK$  gegen Oxydationsmittel<sup>5</sup>) verhält. Kalium löst sich bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in Anilin auf. Arbeitet man mit einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff, so erhält man eine klare, hellgelbe Lösung, die bei Sauerstoffzutritt dunkelgrün bis schwarz gefärbt wird. An der Luft zerfließt das Anilinkalium, indem es Wasser anzieht, unter Rückbildung in Anilin und Kaliumhydroxyd. Beim Durchleiten von Sauerstoff erwärmt es sich stark und zersetzte sich unter Explosion. Nachdem wir durch mit trockenem Aether übergossenes Anilinkalium mehrere Tage einen trocknen Luftstrom hatten hindurchgehen lassen, konnte in der ätherischen Lösung mit Sicherheit Azobenzol nachgewiesen werden.

Bei dem Beginne unserer Untersuchungen hatten wir die Absicht, durch die Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline Diphenylderivate zu erhalten. Wir haben nun erfahren, dass man auf

<sup>1</sup>) Annalen 47, 74.

<sup>2</sup>) Diese Berichte V, 646.

<sup>3</sup>) Ibid. VI, 150.

<sup>4</sup>) Annalen Suppl. 7, 122.

<sup>5</sup>) Bei der Oxydation von salzsaurem Anilin mit übermangansaurem Kalium erhielt Hr. Glaser (Annal. 142, 364) bekanntlich Azobenzol. Wir hofften diesen Körper schon durch Einleiten von Sauerstoff in siedendes Anilin darstellen zu können, jedoch war das Resultat ein negatives

diesem Wege nicht dazu kommen kann. Vielleicht ist das Ziel zu erreichen, wenn man halogensubstituirte Aniline anwendet, in deren Amidogruppe 1 oder 2 Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten sind.

Ausserdem bleiben uns noch andere Fragen zu lösen. Bisher hat man nur wenige dem Azobenzol (resp. Azoxybenzol) analoge Körper darstellen können. So leicht auch die Bildung von Azobenzol durch die Behandlung von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali oder Natriumamalgam von Statten geht und diese Reaction sich noch bei substituirten Nitrobenzolen, bei Nitrobenzoëssäuren und Paranitrotoluol anwenden lässt, so ist sie doch keineswegs eine allgemeine. Bekanntlich führt sie beispielsweise bei Nitronaphtalin nicht zum Ziele. Es beanspruchen nun die Azoverbindungen namentlich wegen der merkwürdigen molekularen Umlagerungen ihrer Hydroderivate ein hohes theoretisches Interesse. Wir wollen daher versuchen, ob unsere Reactionen (Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Amine oder Behandlung der Kaliumverbindungen der Amine mit Oxydationsmitteln) zu einer allgemeinen Darstellungsmethode der Azoverbindungen führt.

#### 453. Josef Böhm: Ueber Stärkebildung in verdunkelten Blatttheilen der Feuerbohne.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Oktober; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Bei allen Männern der Wissenschaft, welche sich überhaupt für die Genesis der organischen Substanz in der freien Natur interessiren, gilt es längst als zweifellose Thatsache, dass es nur die chlorophyllhaltige Zelle ist, innerhalb welcher unter geeigneten Bedingungen die Bildung viel kohlenstoffreicher Verbindungen eingeleitet wird. Ueber die schrittweise Umlagerung der Kohlensäure und des Wassers in die verschiedenen Bestandtheile des Zellleibes wissen wir aber mit Sicherheit nichts, als dass ein der zerlegten Kohlensäure gleiches Volumen Sauerstoff ausgeschieden wird. Von pflanzenphysiologischer Seite wurde festgestellt, dass in den Chlorophyllkörnern in der Regel Stärke eingeschlossen ist, welche verschwindet, wenn die Pflanzen in Verhältnisse gebracht werden, bei welchen die Assimilation von Kohlensäure ausgeschlossen ist. Aus der Thatsache, dass derartige entstärkte Chlorophyllkörner wieder stärkehaltig werden, wenn die Versuchsobjecte in kohlenstoffhaltiger Luft dem Lichte ausgesetzt werden, wurde der als Dogma proklamirte Schluss gezogen, dass alle Stärke in den (gewöhnlichen) Chlorophyllkörnern ein directes Assimilationsprodukt von Kohlensäure und Wasser sei.

Unter allen Botanikern war ich (wie dies in der bot. Zeit. 1877, S. 35—36 allerdings nicht in der Absicht, um mir damit ein Compli-