

liegende habe ich übrigens selbst für Elemente ausdrücklich auseinandergesetzt (S. 198 oben wörtlich):

„Mit dieser (meiner) Entscheidung der Frage ist aber nicht verneint, dass ein Element verschiedene Spectren haben kann u. s. w.“

Ich habe den Satz „Jede chemische Verbindung hat ihr eigenes Spectrum“ übrigens nicht für Absorptionsspectren aufgestellt, sondern für alle Spectren mit Hilfe der Absorptionsspectren zu beweisen gesucht.

Gerade die Untersuchungen des Hrn. Vogel, sowie die des Hrn. Kundt, u. a. weisen auch für das Gebiet der Absorptionsspectren die Analogie zwischen Verbindungen und Lösungen nach. Nach diesen Untersuchungen ist der Satz nicht nur nicht einzuschränken, sondern im ausgesprochenen Sinne dahin zu erweitern.

Nicht nur jede Verbindung, auch jede Lösung hat ihr eigenes Spectrum.

Berlin, 8. Juli 1878.

366. Jul. Züblin: Zur Kenntniss der Azobenzolacetessigsäure und ihrer Homologen.

(Eingegangen am 10. Juli.)

In einer vorläufigen Mittheilung „Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper“, beschrieb V. Meyer¹⁾ die Azophenylacetessigsäure $C_6H_5 \cdots N_2 \cdots CH$ $\begin{matrix} \nearrow CO \cdots CH_3 \\ \searrow COOH \end{matrix}$, welche er aus Acetessigäther und Diazobenzolnitrat erhalten hatte.

Auf Veranlassung des Hrn. V. Meyer habe ich die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes übernommen.

Da der Name Azophenylacetessigsäure Verwechslungen veranlassen könnte, schlage ich im Einverständniss mit dem Entdecker der Verbindung für sie die Bezeichnung Azobenzolacetessigsäure vor und werde dieselbe in der Folge anwenden.

Die Salze dieser Säure sind wohlcharakterisirte Verbindungen. Das Kalisalz entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Kali, die schweren Metallsalze durch Fällen einer wässrigen Kalisalzlösung mit den betreffenden Salzlösungen.

So bildet

- das Kaliumsalz hellgelbe, atlasglänzende Blättchen
- Bariumsalz einen hellgelben Niederschlag
- Bleisalz hellgelbe Flocken
- Silbersalz einen gelben, käsigen Niederschlag
- Kupfersalz einen intensiv gelben Niederschlag

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte X, 2075.

Azobenzolacetessigsäures Kalium, $C_{10}H_9N_2O_3 \cdot K$

Bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt es sich bei ca. $190^{\circ}C$. vollständig. Die Analyse bewies seine normale Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_3 \cdot K$	Gefunden
K	16.02 pCt.	15.93 pCt.

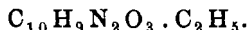
Azobenzolacetessigsäures Silber, $C_{10}H_9N_2O_3 \cdot Ag$

Durch Fällung erhalten, bildet dasselbe ein hellgelbes, nur wenig lichtempfindliches Pulver, das sich beim Erhitzen ohne Verpuffung zersetzt.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_3 \cdot Ag$	Gefunden
Ag	34.50 pCt.	34.49 pCt.

In Bezug auf die Salze zeigt somit diese gemischte Azoverbindung ein anderes Verhalten als das Azobenzolnitroäthan und seine Homologen; sie sind normal zusammengesetzt, d. h. einbasisch, während die letztgenannten Säuren neben den neutralen mit Vorliebe basische Salze bilden; diese Thatsache ist wohl bedingt durch das Vorhandensein der Carboxylgruppe.

Aethyläther der Azobenzolacetessigsäure



Bei der Darstellung der Azobenzolacetessigsäure nach der Vorschrift V. Meyer's bildet sich, wie dieser schon angegeben, stets ein indifferentes, rothes Harz. Da dies bei einigen Darstellungen ein krystallinisches Aussehen annahm, so war zu vermuthen, dass sich aus demselben ein reiner Körper werde isoliren lassen. Wirklich gelang es mir nach wiederholtem Umkrystallisiren der vorher mit kaltem Wasser tüchtig ausgewaschenen Masse aus Alkohol (wobei man zweckmässig mit etwas Thierkohle behandelt), eine gut charakterisirte Substanz zu gewinnen. — Diese bildet, wenn langsam aus Alkohol krystallisirt, harte, glasglänzende, honiggelbe Krystalle von ansehnlicher Grösse, wenn rasch krystallisirt, ein glänzendes, canariengelbes Pulver; der Schmelzpunkt liegt bei $59.5^{\circ}C$.

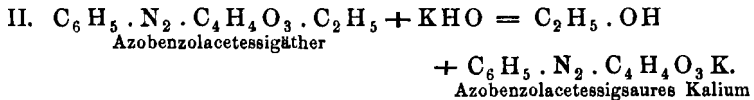
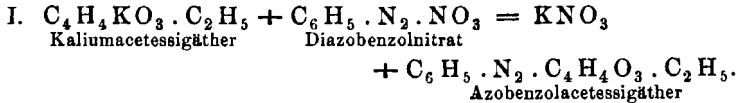
Die Analyse bewies, dass der Aethyläther der Azobenzolacetessigsäure vorlag:

	Berechnet für $C_{10}H_9N_2O_3 \cdot C_2H_5$	Gefunden
C	61.54 pCt.	61.70 pCt.
H	5.98 -	6.35 -
N	11.97 -	12.19 -

Durch Verseifung, welche mit merkwürdiger Leichtigkeit vor sich geht, erhält man aus dem Aether die freie Säure. Löst man nämlich denselben in verdünnter, wässriger Kalilauge (was durch län-

geres Schütteln bewirkt werden kann), so fällt beim Ansäuern ein hellgelber, flockiger Körper nieder, welcher aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 154—155° C. zeigt, und sich als durchaus identisch mit der Azobenzolacetessigsäure erweist.

Die Bildung der Säure nach der mehrerwähnten Vorschrift muss hiernach in zwei, durch die folgenden Gleichungen ausgedrückte Phasen verlaufen:

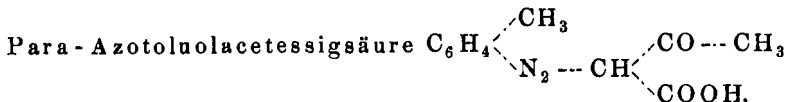


Die sub II. ausgedrückte Verseifung findet erst beim Zufügen von Kalilauge zum Reactionsprodukte statt und erstreckt sich nur auf einen Theil desselben; ein kleinerer Rest bleibt unangegriffen als Aether in dem rothen Harze. Um ausschliesslich Säure zu gewinnen, braucht man nur die alkalische Flüssigkeit vor dem Abfiltriren vom rothen Harze etwas zu erwärmen.

Leider haben sich die Hoffnungen, welche ich auf die Spaltungen der Azobenzolacetessigsäure setzte, nicht realisirt; die für die Derivate des Acetessigäthers charakteristischen Spaltungen, welche die Bildung einfacherer, gemischter Azokörper ermöglichen würden, konnten bis jetzt nicht durchgeführt werden.

Ich versuchte solche zu bewerkstelligen durch die Einwirkung von concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei ca. 170° C. von wässrigem oder alkoholischem Kali am Rückflusskühler, von mässig verdünnter Schwefelsäure in der Hitze, niemals ist es mir aber gelungen, fassbare Spaltungsprodukte zu erhalten; die Substanz wurde in allen Fällen zerstört, unter Bildung von dunkelgefärbten, schmierigen Zersetzungsprodukten.

Reducirt man die Azobenzolacetessigsäure mit Sn und HCl, so entsteht eine ölige Base, welche ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz liefert; unter sich stimmende Analysen des letzteren führten jedoch zu keiner einfachen Formel.



Diese Verbindung, das nächste Homologe der Azobenzolacetessigsäure, entsteht bei Einwirkung von Paradiazotoluolnitrat auf Acetessigäther in alkalischer Lösung unter Beobachtung der für die Benzolverbindung gültigen Vorschrift; die Reaction verläuft ganz analog

sowohl ihrem Wesen nach, als auch in den äusseren Erscheinungen. Auch hierbei entstehen Aether und freie Säure neben einander.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in Gestalt orangegebor, lebhaft glänzender Nadeln von beträchtlicher Länge. Sie löst sich in Alkali mit gelber Farbe und wird durch Säuren in gelben Flocken wieder abgeschieden. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 188—190° C.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C	60.00 pCt.	60.39 pCt.
H	5.45 -	5.72 -

Para-Azotoluolacetessigäther $C_{11}H_{11}N_2O_3 \cdot C_2H_5$.

Wird erhalten aus dem mehrerwähnten rothen Harze durch Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man den Aether rein; derselbe bildet entweder ein gelbes Pulver von krystallinischer Beschaffenheit oder gut ausgebildete, glasglänzende, honiggelbe Prismen. Der Schmelzpunkt wurde zu 74° C. gefunden; schon unter dieser Temperatur sintert die Substanz etwas zusammen.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2O_3 \cdot C_2H_5$		Gefunden
C	62.90 pCt.	63.08 pCt.
H	6.45 -	6.56 -

Die Verseifung gelingt eben so leicht, wie beim Azobenzolacetessigäther.

Die Salze gleichen denen der Benzolverbindung völlig.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich versuchte, die von den substituirtten Acetessigäthern ableitbaren gemischten Azoverbindungen darzustellen; der Erfolg war gering, da die substituirtten Acetessigäther sich gegenüber dem Diazobenzol wenig reactionsfähig erweisen. Während in der Regel schmierige Produkte erhalten wurden, gelang es mir nur aus dem Methylacetessigäther kleine Mengen einer krystallisirbaren Säure zu gewinnen, welche bei 180° C. unter Zersetzung schmilzt. Ich habe dieselbe nicht näher untersucht.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

367. Otto Hecht: Ueber die Oxydationsprodukte des β -Hexyljodürs, Hexylenbromürs und Monobromhexylens aus Mannit.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die in Nachfolgendem beschriebenen Versuche wurden in doppelter Absicht ausgeführt. Einerseits sollten weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Hexylverbindungen gewonnen werden; andererseits war zu prüfen, ob die bei der Oxydation von Alkoholen, Ketonen und ähnlichen Körpern stattfindenden Regelmässig-