

Diese Untersuchung zeigt demnach, dass die synthetischen Xylole sehr wenig Orthoxylol enthalten, dass aber durch Einwirkung von Chloraluminium auf Chlormethyl und Benzol man fast ausschliesslich Isoxylol, gemischt mit wenig Paraxylol erhält.

Genf, im Juli.

#### 426. W. Zorn: Ueber Diazverbindungen der Fettsäurereihe.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich erwähnt, dass Nitrosylsilber  $\text{AgNO}^2$ ) mit Leichtigkeit auf organische Halogenverbindungen reagirt und habe ich zunächst die Einwirkung desselben auf Jodäthyl einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

Nitrosylsilber wirkt auf Jodäthyl mit solcher Heftigkeit ein, dass selbst bei Anwendung geringer Mengen der unverdünnten Substanzen stets Verpuffung eintritt. Man ist daher genöthigt, zu verdünnen und zwar am besten beide Reagentien, das Jodid mit absolutem Aether, das Silbersalz mit Sand, letzteres um das lästige Zusammenbacken des sich bildenden Jodsilbers zu verhindern. Zweckmässig wendet man nicht grössere Mengen als je 5 g von jeder Substanz an, bei welchem Verhältniss das Silbersalz sich in geringem Ueberschusse befindet. Nach mehrstündigem Stehen unter Kühlung ist die Reaction vollendet und in der ätherischen Lösung kein Jod mehr nachweisbar. Den bei der Reaction entstandenen Körper erhält man durch Verdunsten der ätherischen Lösung (am besten durch einen Strom trockener  $\text{CO}_2$ ) als eine farblose, in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit von eigenthümlichem, haftendem, nicht unangenehmen ätherischen Geruch und vollkommen neutraler Reaction; sie löst sich weder in Salzsäure noch Natronlauge. Zur Reinigung wird das Oel mit Wasser gewaschen und rasch mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet.

So behandelt ist die Substanz vollkommen rein; sie muss aber in diesem Zustande mit grosser Vorsicht behandelt werden, da ihre explosiven Eigenschaften denen des Chlorstickstoffs nur wenig nachstehen.

Sie explodirt mit der grössten Heftigkeit sowohl durch geringe Temperaturerhöhung (so in einem Falle bei  $45^\circ$ ), wie durch Schlag und noch weit geringere mechanische Erschütterung (beispielsweise durch das Umkippen eines 3 cm hohen Analysenfläschchens). Quantitäten von weniger als einem halben Milligramm, in Capillaren aufge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1306.

<sup>2)</sup> Ibid. sowie van der Plaats, diese Berichte X, 1507.

sogen, detoniren durch Erhitzen oder durch Schlag noch mit starkem Knall. Spontane Explosionen bei gewöhnlicher Temperatur habe ich jedoch bis jetzt noch nicht beobachtet, doch halte ich solche durchaus nicht für unmöglich.

Da eine Analyse des Körpers auf gewöhnlichem Wege unausführbar erschien, so wurde die Verbrennung in der Weise bewerkstelligt, dass die Substanz ausserhalb des Verbrennungsrohres aus einem T-förmigen, eine kleine Waschflasche vorstellenden Glasapparat, welcher vor und nach der Verbrennung gewogen wurde, durch einen Luft-, Stickstoff- oder Kohlensäurestrom durch Verdunstung in das Verbrennungsrohr hineingetrieben wurde. Bei den Stickstoffbestimmungen ist ausserdem durch mehrere T-Röhren mit Quetschhähnen ein rasches und verlustloses Ein- und Ausschalten des Apparates zu ermöglichen, was ohne Schwierigkeit geschehen kann.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5NO$
C	40.9 pCt. <sup>1)</sup>	40.7 pCt.
H	8.4 -	8.4 -
N	24.1 -	23.7 -

Der Körper hat also in der That die erwartete empirische Zusammensetzung  $C_2H_5NO$  und ist demnach nach der Gleichung entstanden:  $C_2H_5J + AgNO = AgJ + C_2H_5NO$ .

Das chemische Verhalten desselben machte mir jedoch sehr bald eine so einfache Formel unwahrscheinlich und war daher eine Bestimmung des Molekulargewichts durch die Dampfdichte erforderlich.

Auch bei der Dampfdichtebestimmung hat man manche Schwierigkeiten zu überwinden, weil der Körper schwer flüchtig ist (seine Tension ist bei  $15^0$  8 mm, Wasser bei derselben Temperatur 12.7 mm) und wie schon oben erwähnt höhere Temperaturen nicht verträgt. Man muss daher die Bestimmungen mit wenig Substanz, grossem Vacuum und bei niedriger Temperatur ausführen.

Gefunden wurde nach der verbesserten Hofmann'schen Methode:

Im Schwefelkohlenstoffdampf ( $47^0$ )  $D = 4.14$ .

Im Essigsäuremethylätherdampf ( $55^0$ )  $D = 3.94$ .

Bei Anwendung dieser Temperaturen war das Volum des Dampfes nach der Operation und dem Erkalten genau das gleiche wie vor derselben. Zersetzung hat demnach keine stattgefunden.

Im Chloroformdampf ( $61^0$ ) dagegen war Zersetzung deutlich zu beobachten; das Volum blieb nicht constant und war nach der Operation erheblich grösser als vor derselben. Trotzdem wurde noch  $D = 3.06$  gefunden.

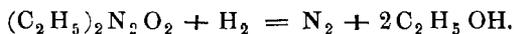
<sup>1)</sup> Mittel aus 4 Analysen, je 2 mit Luft resp. Stickstoff. Bei den Verbrennungen mit Hülfe eines Stickstoffstromes fallen die Kohlenstoffbildungen stets etwas zu niedrig aus; wohl in Folge nicht ganz vollständiger Verbrennung, dagegen findet man bei Anwendung eines Luftstromes den Kohlenstoffgehalt stets etwas zu hoch, wegen, wie leicht zu beobachten, bei der ungewöhnlich langen Dauer der Verbrennung nicht ausreichender Wirksamkeit der vorgelegten Kupferspiralen.

Diese Zahlen beweisen, dass das Molekulargewicht der Substanz genau das Doppelte der empirischen Formel ist.

Gefunden	Berechnet für	
	$C_2H_5NO$	$2(C_2H_5NO)$
$D = 4.14; 3.94$	$D = 2.04$	$D = 4.08$

Ueber die durch dieses Resultat der Aufklärung bedürftig gewordene Bindungsverhältnisse des Stickstoffs musste in erster Linie die Reduction der Verbindung Aufschluss geben.

Bei der Reduction der Substanz mit Zinn und Salzsäure, mit Zinn und Eisessig sowie mit Natriumamalgam erhält man selbst bei Anwendung erheblicher Mengen Substanz nur höchst unbedeutende, fast unwägbare Spuren von Amisalz, dagegen war reichliche Entwicklung eines Gases bemerkbar. Dieses (bei der Reduction mit Zinn und Eisessig, welches Gemisch bei niederer Temperatur kein Wasserstoff entwickelt) aufgefangen, erwies sich als reiner Stickstoff: in den Flüssigkeiten konnte ausser einer äusserst minimalen Spur Ammoniak nur Alkohol, und zwar dieser mit Leichtigkeit, nachgewiesen werden. Die Zersetzung erfolgt also offenbar nach der Gleichung:



Es beweist diese Art der Zersetzung, dass die Verbindung unmöglich eine Nitrosoverbindung sein kann; eine solche hätte bei der Reduction unbedingt ein Amin, am wahrscheinlichsten Aethylamin, liefern müssen. Auch von einem hier in Betracht kommen könnenden Ester der untersalpetrigen Säure, die in diesem Falle als zweibasich hätte angenommen werden müssen, hätte man bei der Reduction ein Amin, und zwar Ammoniak oder Hydroxylamin erhalten müssen.

Um die durch dieses Resultat hervorgerufenen Zweifel an der Esternatur des Körpers weiter zu rechtfertigen, wurde dessen Verhalten gegen Alkalien sowie gegen Wasser genauer untersucht.

Gegen wässrige Kalilauge erweist sich die Substanz als völlig indifferent; man kann dieselbe Tage lang damit in Berührung lassen, ohne eine stärkere Zersetzung als mit Wasser allein (siehe weiter unten) zu beobachten. In der Kalilauge konnte dann auch nicht die geringste Spur des so äusserst leicht und scharf erkennbaren Hyponitrits nachgewiesen werden. Ebenso verhält sich alkoholische Kalilauge bei der Digestion mit dem Körper in der Kälte oder Wärme. Es bildet sich keine Spur Hyponitrit.

Der Körper ist also auch kein Ester der untersalpetrigen Säure; ein solcher müsste sich verseifen lassen und hierbei untersalpetrig-saures Salz liefern.

Bemerkenswerth ist ferner die Zersetzung, welche der Körper durch Wasser erleidet.

Durch Wasser wird derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, obwohl langsam, unter Gasentwicklung angegriffen; sehr rasch aber erfolgt die Zersetzung bei 40° und wird bei höherer Temperatur noch lebhafter.

Das hierbei entwickelte Gas erwies sich als reiner Stickstoff und versuchte ich denselben auf diesem Wege quantitativ zu bestimmen.

Eine Reihe (zwölf) auf diese Weise ausgeführte Stickstoffbestimmungen ergaben jedoch stets schwankende Zahlen; im Maximum wurden 21 pCt. Stickstoff gefunden (Gesamtstickstoff der Verbindung ist 23.7 pCt.) Je nach der zur Zersetzung angewandten Erwärmung wurde eine mehr oder weniger erhebliche Gelbfärbung der Substanz beobachtet, welche, da die normalen Zersetzungsprodukte (siehe weiter unten) ungefärbt sind, eine geringfügige secundäre Zersetzung wahrscheinlich macht. Jedenfalls beweisen die auf diesem Wege erhaltenen Zahlen mit aller Sicherheit, dass, wenn auch die Zersetzung der Substanz mit Wasser sich zur genauen quantitativen Bestimmung des Stickstoffs nicht eignet, dass doch nicht ein bestimmter Theil des in der Verbindung enthaltenen Stickstoffs bei dieser Zersetzung als solcher entweicht, sondern dass offenbar der gesammte Stickstoff frei wird, wenn eine geringfügige anderweitige Zersetzung vermieden werden kann.

In dem zu dieser Reaction verwendeten Wasser lässt sich keine Spur untersalpetriger Säure, wohl aber mit Leichtigkeit Aldehyd sowie Alkohol nachweisen. Ausser diesen normalen und in grosser Menge zu erhaltenden Zersetzungsprodukten, tritt je nach Umständen verschieden intensiv ein eigenthümlich brenzlicher Geruch auf. Wegen der äusserst geringen Mengen, in welchen der durch diesen Geruch angedeutete Körper entsteht, gelang es mir bisher nicht, denselben zu isoliren, doch scheint die Vermuthung, dass derselbe bei der oben erwähnten secundären Zersetzung entstanden ist, wohl gerechtfertigt.

Die Zersetzung der Verbindung durch Wasser erfolgt also nach der Gleichung:

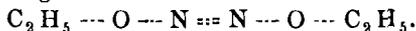


Wie man sieht, muss bei dieser Zersetzung ebensoviel Wasser entstehen, als zu derselben gebraucht wurde, ein Fall analog z. B. der Entstehung von Anilinsalz bei der Bildung von Amidoazobenzol aus Diazoamidobenzol und Anilinsalz.

Dass Wasser zu dieser Zersetzung überhaupt nothwendig ist, beweist der Umstand, dass die reine trockene Substanz für sich viel höhere Temperaturen ohne Zersetzung ertragen kann als in Berührung mit Wasser und für die Annahme der Regenerirung des Wassers spricht das rasche Fortschreiten der Zersetzung der feuchten Substanz.

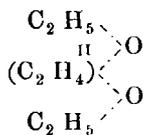
Wie aus den genannten Reactionen hervorgeht, kann der Körper weder eine Nitroverbindung noch ein Untersalpetrigsäureester sein. Vielmehr ist sein ganzes Verhalten vollkommen das einer Diazo-

verbindung. In der That lässt sich auch aus seiner empirischen Zusammensetzung und dem Molekulargewicht keine Formel einfacher ableiten als die folgende

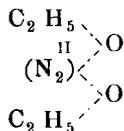


Eine Diazoverbindung von dieser Zusammensetzung muss unbedingt bei der Reduction in Stickstoff und Alkohol, bei der Behandlung mit Wasser in Stickstoff, Alkohol und Aldehyd zerfallen, wie dies auch das Experiment zeigt.

Was die Benennung des Körpers betrifft, so dürfte der Name Diazoäthoxan wohl der Bezeichnendste sein. Man kann aber auch den Körper zu den mehrfachen Aethern in Beziehung bringen und ihn nach der dem Aether



analogen Schreibweise



Diazoäther oder Diazoäther nennen.

Wie man sieht, hat die Formel der Verbindung, weil symmetrisch, grosse Aehnlichkeit mit der einer (nicht substituirten) Azoverbindung. Da aber der Körper auch nicht im entferntesten in seinen Eigenschaften einer solchen gleicht, bleibt eine derartige Beziehung gänzlich ausgeschlossen, doch folgt aus dieser äusseren Aehnlichkeit der Formel einer Diazoverbindung mit der einer Azoverbindung, dass die Annahme<sup>1)</sup>, die Diazoverbindungen verhielten sich zu den Azoverbindungen wie die Ester zu den Aethern, nicht mehr haltbar ist.

Theoretische Betrachtungen über diesen Gegenstand einstweilen verschiebend, behalte ich mir die weitere Untersuchung des, wie vorläufige Versuche ergeben haben, sehr reactionsfähigen Diazoäthoxans und seiner zum Theil schon dargestellten Homologen vor.

Zürich, den 9. Aug. 1878.

#### 427. Paul Jannasch und Chr. Rump: Die Auffindung des Vanillins in der Siam-Benzoë.

(Eingegangen am 17. August.)

Das im Nachstehenden beschriebene unreine Vanillin ist von Hrn. Rump in Hannover aus Siam-Benzoë gewonnen worden. Hr. Rump, der das Vanillin in der Siam-Benzoë zuerst entdeckte, verfuhr zur

<sup>1)</sup> Vergl. Kékulé, Lehrb. d. Ch. 2, 742.