

einem Gemisch von Wasser und Alkohol weniger leicht löslich. — Metadiamidosulfbenzolcalcium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca, 5\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in fast farblosen, derben Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Metadiamidosulfbenzol aus Metadiamidobenzol. Zur Darstellung dieser Säure wurde salzsaures Metadiamidobenzol mehrere Tage lang mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei  $170^0$  erhitzt. Die weitere Behandlung war wie die der entsprechenden Orthoverbindung. Zur Charakterisirung dieser, ebenfalls in zwei dimorphen Modificationen<sup>1)</sup> krystallisirenden Säure wurde das Barium- und Calciumsalz dargestellt. Metadiamidosulfbenzolbarium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba, 6H_2O$ , krystallisirt aus der mit Alkohol versetzten wässerigen Lösung in zarten, seidenglänzenden, braunen Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Metadiamidosulfbenzolcalcium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca, 5\frac{1}{2}H_2O$ , ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten dieser Lösung in fast farblosen, derben Tafeln. Nach dem Zusatz von Alkohol, wodurch die Löslichkeit verringert wird, entstehen fast farblose Prismen.

Vergleicht man das aus Metanitramidosulfbenzol dargestellte Metadiamidosulfbenzolbarium und -calcium mit den auf umgekehrtem Wege dargestellten Salzen, so findet man, dass sie mit demselben Wassergehalt krystallisiren, also identisch sind. Folglich hatte die Sulfgruppe das gleiche Wasserstoffatom ersetzt, gleichviel ob das Molekül eine Nitro- und eine Amido- oder zwei Amidogruppen enthielt.

### 8. E. Schunck u. H. Roemer: Ueber die Erkennung des Alizarins, des Isopurpurins sowie des Flavopurpurins, wenn sie neben einander vorkommen, und über die quantitative Bestimmung des Alizarins.

(Eingegangen am 3. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Alizarin, das Isopurpurin und das Flavopurpurin zeigen so charakteristische Reactionen, dass ihre Erkennung, zumal wenn man sie ganz rein unter den Händen hat, keine Schwierigkeiten bietet. Anders liegt die Sache, wenn sie als Gemische vorkommen; eine scharfe Zerlegung eines solchen in seine Componenten, oder auch nur eine Abscheidung dieser Farbstoffe, frei von den Beimengungen der anderen, bietet grosse Schwierigkeiten dar, ja dieselbe ist ganz unausführbar, wenn man nur kleine Quantitäten zur Verfügung hat.

<sup>1)</sup> Die noch nicht abgeschlossene krystallographische Untersuchung derselben soll demnächst veröffentlicht werden.

Der Grund davon liegt darin, dass diese Körper selbst als auch ihre Verbindungen ein wenig abweichendes Verhalten den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber zeigen und dass die eben erwähnten charakteristischen Reactionen hauptsächlich Farbreactionen sind, welche natürlich im Stich lassen, oder doch wenigstens an Schärfe verlieren, sobald man die einzelnen Körper nicht ganz frei von den Beimengungen der anderen vor sich hat. Wir haben deshalb nach einer Methode gesucht, die eine Trennung resp. Erkennung leicht ausführbar macht, auch bei Anwendung nur geringer Mengen. Es ist uns gelungen, eine solche aufzufinden und zwar stützt sich dieselbe auf fractionirte Sublimation. Das Alizarin nämlich beginnt schon bei  $110^{\circ}$  zu sublimiren, das Flavopurpurin dagegen erst bei  $160^{\circ}$  und das Isopurpurin bei  $170^{\circ}$ . Ersteres ist also aus einem Gemisch der drei Körper leicht abzuschneiden, wenn man die Temperatur unter  $160^{\circ}$  hält. Schwieriger ist die Sublimation des Flavopurpurins aus dem zurückbleibenden Gemisch von diesem mit Isopurpurin auszuführen. Aber dies ist kaum nöthig, da man die beiden Körper in dem bei über  $170^{\circ}$  entstehenden Sublimat leicht unter dem Mikroskop erkennen kann. Das Isopurpurin nämlich sublimirt in derben, woblausgebildeten, wie es scheint rhombischen Krystallen, das Flavopurpurin dagegen in feinen, rothgelben Nadelchen. Ueberdies kann auch eine Trennung der beiden Körper auf anderem Wege leicht ausgeführt werden, indem das Isopurpurin fast unlöslich in Benzol, das Flavopurpurin leicht löslich darin ist; die so geschiedenen Purpurne zeigen dann die von uns angegebenen Eigenschaften <sup>1)</sup> absolut scharf.

Was die Ausführung des Versuches anlangt, so erhitzen wir das Gemenge zwischen zwei durch einen wenige Millimeter dicken Bleiring getrennten Glasplatten im Luftbad.

Da selbst bei einer Temperatur von  $200^{\circ}$  keine Verkohlung stattfindet, so glaubten wir die eben erwähnte Methode auch zur quantitativen Bestimmung des Alizarins in solchen Gemischen anwenden zu sollen. Dies schien uns in so fern von Wichtigkeit, als das Alizarin des Handels fast immer die beiden Purpurne beigemengt enthält und bis jetzt eine Methode, den wirklichen Alizingehalt im Handelsprodukt leicht festzustellen, noch nicht bekannt geworden ist.

Wir wendeten zu dem betreffenden Versuch ein Gemisch von reinem Flavopurpurin und Alizarin an und erhitzen dasselbe andauernd auf ca.  $140^{\circ}$ . Von Zeit zu Zeit wurde das Sublimat von der oberen Glasplatte entfernt und so lange von Neuem erhitzt, bis sich keine Spur desselben mehr gebildet hatte. Dies ist leicht unter dem Mikroskop oder durch Betupfen der oberen Glasplatte mit Kalilauge zu erkennen. Das Gewicht des Rückstandes blieb dann auch ein constantes.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 680.

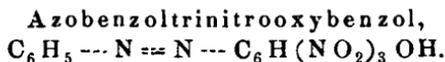
Unsere Mischung bestand aus 90.91 pCt. Flavopurpurin und 9.09 pCt. Alizarin. Die Analyse ergab 8.91 pCt. Alizarin. Will man das Handelsalizarin auf diese Weise untersuchen, so wird man, um scharfe Zahlen zu erhalten, gut thun, zunächst etwa vorhandenes Anthrachinon, Oxyanthrachinon, Anthra- und Isoanthraflavinsäure zu entfernen, was ja leicht zu bewerkstelligen ist.

Manchester, Anfang December 1879.

### 9. J. H. Stebbins: Ueber einige Azokörper.

(Eingegangen am 5. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angeregt durch die schönen Untersuchungen von P. Griess über die Einwirkung der Diazokörper auf Amine, Amide und Phenole, stellte ich die nachfolgenden Versuche an.



Wird ein Molekül Pikrinsäure in alkoholischer Lösung mit einem Molekül salpetersaurem Diazobenzol übergossen und einige Zeit sich selbst überlassen, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit langen, braunen Nadeln, die rasch von der Mutterlauge getrennt werden müssen, da sie sich äusserst leicht zersetzen. Sie werden dann einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung bildet im trockenen Zustande lange, braune, prismatische Nadeln mit starkem, metallischen Glanz, welche sehr explosiv sind und sich bei einer Temperatur von ungefähr 70°C. zersetzen. Aus diesem Grunde konnte ich auch nicht den Schmelzpunkt bestimmen.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber wenig in heissem und leicht in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol findet unter Stickstoffentwicklung Zersetzung statt, und es hinterbleibt ein schwarzes Harz, das wahrscheinlich aus den unreinen Nitrophenolen besteht.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>12</sub>	144	43.21	43.33
H <sub>7</sub>	7	2.10	2.59
N <sub>5</sub>	70	21.02	20.93
O <sub>7</sub>	112	33.67	—
	<u>333</u>	<u>100.00.</u>	