

stehenden in der letzten Kolonne rechts verzeichneten Zahlen unter Zugrundelegung der in je derselben Horizontalreihe links voraufgehenden Werthe:

Wasserstoff		Sauerstoff			Stickstoff		Luft	$v = \frac{\text{Molekül}}{\text{Dichte}}$
Atom	Molekül	Atom	Molekül	Spec. Gewicht	Atom	Molekül	Sauerstoffgehalt	
1.0025	2.005	16.00	32.00	1.10563	—	—	—	28.943
1.0025	2.005	16.00	32.00	—	14.044	28.088	20.96 Vol.-pCt.	28.91
1.0000	2.000	15.96	31.92	1.10563	—	—	—	28.870
1.0000	2.000	15.96	31.92	—	14.009	28.018	20.96 Vol.-pCt.	28.84

Dabei ist immerhin zu bedenken, dass die Zusammensetzung der Luft und somit auch das Gewicht ihrer Volumeinheit nicht absolut unveränderlich ist. Der Sauerstoffgehalt schwankt nicht nur mit dem Bezugsort der Luft, sondern auch an demselben Orte sind vorwiegend von der Windrichtung abhängige Unterschiede von bis zu 0.5 pCt. beobachtet worden ¹⁾. Schon Regnault ²⁾ hatte es für wünschenswerth erklärt, ein einfaches, leicht rein darzustellendes Gas, z. B. den Sauerstoff, als Ausgangspunkt für die Vergleichung der Gasdichten zu wählen.

Giessen, 6. März 1880.

128. R. Nietzki: Ueber einige Derivate des Xylols.

(Eingegangen am 9. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Xylidin bildet gegenwärtig das Ausgangsmaterial für die Darstellung rother Azofarbstoffe und kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor.

Dieser Umstand veranlasste mich, die Darstellung einiger bisher noch nicht studirten Xylolderivate, so namentlich des Chinons und des dazu gehörigen Diamins zu versuchen. Ich schlug hierbei einen Weg ein, welcher mich in der Toluolreihe ³⁾ zu demselben Ziele geführt hatte. Aus dem Monamin wurde durch Behandlung mit salpetriger

¹⁾ Ph. v. Jolly, Ann. Phys. 1879, (2), VI, 520 bis 544.

²⁾ Mémoires de l'Académie 1847, XXI, 138.

³⁾ Diese Berichte X, 832.

Säure die Amidoazoverbindung dargestellt und diese durch Reduction in das Diamin und das Monamin gespalten.

Amidoazoxyloil.

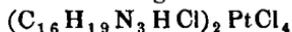
Da das rohe Steinkohlenxyloil meist alle drei Isomere enthält, so war zu erwarten, dass das vorliegende Xylidin, welches ziemlich constant zwischen 215 und 218° siedete, nicht ganz einheitlicher Natur sei, doch scheint nach bis jetzt vorliegenden Beobachtungen ein Amido-metaxyloil den Hauptbestandtheil desselben auszumachen.

Bei den Amidoazoverbindungen scheint die Amidogruppe zur Azogruppe stets in die Parastellung zu treten, so dass bei ihrer Reduction chinonbildende Diamine entstehen. Dieser Annahme zufolge können nur solche Basen darin als amidirte Reste fungiren, in denen die der Amidogruppe entsprechende Parastelle noch unbesetzt ist. Andere Basen können dagegen an Stelle der nicht amidirten Gruppe treten.

Aus dem vorliegenden Xylidin entstand bei Einhaltung des zur Darstellung des Amidoazobenzols üblichen Verfahrens ein Produkt, welches alle Reaktionen der Amidoazokörper zeigt.

Obwohl dasselbe zu Anfang nicht ganz einheitlicher Natur war, liess sich daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol eine constant bei 115° C. schmelzende Base isoliren, welche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bildete. Diese Base bildet dunkel orange-gelbe, blauschillernde Blättchen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösten. Die Lösungen besaßen eine dunkelgelbe Farbe und wurden durch einen Säureüberschuss schön karmoisinroth gefärbt.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in rothen, schwach blauschillernden Nadeln. Es wird durch reines Wasser zerlegt, ist in salzsäurehaltigem Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich. Wird die alkoholische Lösung mit wässriger Platinchloridlösung versetzt, so scheiden sich braunschillernde Nadeln des Platindoppelsalzes ab, welches bei 120° getrocknet den der Formel



entsprechenden Platingebalt zeigten.

Theorie	Versuch
21.49	21.77 Pt.

Paraxylendiamin.

Wird dieses Amidoazoxyloil der Reduktion mit Zink- und Salzsäure unterworfen, und die alkalisch gemachte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser ein Basengemisch, welches sich durch einmalige Destillation in regenerirtes Xylidin und einen von 270 — 300° siedenden Antheil spalten lässt. Letzterer erstarrt in kurzer Zeit krystallinisch. Durch Abwaschen mit kaltem und Um-

krystallisiren aus heissem Benzol erhält man das entstandene Xylen-diamin im reinen Zustande. Es bildet farblose, zu kugeligen Aggregaten geordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 150° C., ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, schwieriger in Benzol und Aether.

Es bildet wenig charakteristische, leichtlösliche Salze, von denen das Chlorhydrat näher untersucht wurde. Dieses scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure aus seiner wässerigen Lösung in Gestalt farbloser Blättchen ab. Bei 100° getrocknet, entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_8H_8(NH_2)_2(HCl)_2$.

	Theorie	Versuch
Cl	33.95	33.72.

Das Platindoppelsalz ist ziemlich leicht zersetzlich und daher zur Analyse wenig geeignet.

Oxydationsmittel gaben in den Lösungen der reinen Salze keine charakteristischen Farbreaktionen, und führten schliesslich zur Bildung des unten beschriebenen Xylochinon.

Xylochinon.

Es entsteht dieser Körper einestheils durch Oxydation des Diamidoxylols, andererseits des Xylidins nach einem von mir früher für die Darstellung der übrigen Chinone mitgetheilten Verfahren¹⁾. Letztere Methode erwies sich hier jedoch weniger vortheilhaft, als bei den niederen Homologen, ein Umstand an dem wohl hauptsächlich die geringere Reinheit des Rohmaterials Schuld trug.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Xylochinon wurde durch Umkrystallisation aus heissem Wasser rein erhalten.

Es ist in Farbe, Geruch und Flüchtigkeit seinen niederen Homologen sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesen jedoch durch seine viel geringere Wasserlöslichkeit. Es schmilzt bei 125° C und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in goldgelben, dem gewöhnlichen Chinon ähnlichen Nadeln.

Die Analyse bestätigt die Formel: $C_8H_8O_2$.

	Theorie	Versuch
C	70.58	71.00
H	5.88	6.26.

Hydroxylochinon.

Das Xylochinon wird durch schweflige Säure weniger leicht reducirt, als das Benzo- und Toluchinon. Erst durch anhaltendes Erwärmen mit wässriger Schwefligsäurelösung lässt es sich in das entsprechende Hydrochinon verwandeln.

¹⁾ Diese Berichte X. u. XI.

Auch das Hydroxylochinon ist in Wasser ziemlich schwierig löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in zarten, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 212° C. Durch Oxydationsmittel wird es sehr leicht in das Chinon übergeführt, doch gelang es hier nicht, das entsprechende Chinhydrone darzustellen. Aus gemischten Lösungen beider Componenten krystallisirten stets beide neben einander unverändert aus.

Die Analyse des Hydrochinons ergab die der Formel $C_8H_{10}O_2$ entsprechenden Zahlen.

	Theorie	Versuch
C	69.55	69.96
H	7.24	7.47.

Durch concentrirte Salzsäure wird das Xylochinon analog dem gewöhnlichem Chinon in eine farblose Substanz verwandelt, welche offenbar das Monochlorhydroxylochinon ist.

Chinone von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ sind bereits bekannt. Es sind die von Rommier und Bonilhon ¹⁾ entdeckten und als Phloron und Metaphloron beschriebene Substanzen. Das Phloron ist später von Gorup-Besanez ²⁾ und v. Rad untersucht worden, ob diese Chemiker jedoch denselben Körper in Händen gehabt haben, ist der fehlenden Schmelzpunktangabe wegen, zweifelhaft. Nach Rommier und Bonilhon schmilzt das Phloron bei 61° , das Metaphloron, welches diese Forscher nur in geringer Menge in Händen gehabt zu haben scheinen, bei 125° C. Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass das Metaphloron mit dem vorliegenden Xylochinon identisch ist.

Biebrich, a./Rh., März 1880.

129. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf Monobrombuttersäureäthylester.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon im Jahre 1872 hatte der Eine von uns in diesen Berichten Versuche veröffentlicht ³⁾, welche die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf ein Gemenge von Brombuttersäureester und Jodmethyl betrafen. Statt des erwarteten Aethylmethyleessigsäureesters wurde eine hochsiedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung eines Korksäureesters und daraus eine krystallisirbare Säure erhalten. Eine ge-

¹⁾ Compt. rend. 55, 214.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 2. Serie. IV, 560. Ann. Chem. Pharm. 151, 158.

³⁾ Diese Berichte VI, S. 28.