

**213. W. v. Miller: Nachtrag zur Notiz über neue Farbstoffe.**

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

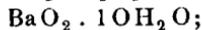
In Bezugnahme auf meine Notiz über neue Azofarbstoffe im letzten Hefte der Berichte macht mich H. Griess auf eine Mittheilung der HH. Caro und Schraube in der Münchener Naturforscherversammlung aufmerksam, nach welcher die Diazoverbindung <sup>1)</sup> des Amidoazobenzols sich gegen Phenole, Amide, Jodwasserstoff u. s. w. wie das Diazobenzol verhält. Durch Combination dieser Verbindung mit Anilin erhielten sie eine Tridiazoverbindung. Hr. Griess fügt bei, dass er schon 1864 <sup>2)</sup> in dem Phenolbidiazobenzol eine Verbindung erhalten habe, welches zu derselben Körperklasse gehöre, und dass es ihm mittlerweile gelungen sei, Verbindungen von dem Typus  $C_6H_5N \equiv N \cdots C_6H_3NH_2 \cdots N \equiv N \cdots C_6H_4N \cdots N \cdots C_6H_5$  darzustellen.

Wie aus meiner Untersuchung hervorgeht, war es in letzter Zeit einigen Technikern gelungen, Farbstoffe dieser Körpergruppe darzustellen, welche sich Eingang in die Technik zu verschaffen wussten. Ich habe diese Thatsache festgestellt und dieselbe unter dem Gesichtspunkte einer allgemein gültigen Reaction aufgefasst, constatire übrigens gern, dass die oben genannten Herren, welche über andere derselben Klasse angehörigen Verbindungen Beobachtungen angestellt haben, bereits vor mir zu derselben Auffassung der Reaction gelangt sind.

**214. Em. Schöne: Ueber die Zusammensetzung des Bariumdioxhydrats.**

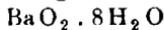
(Eingegangen am 10. April 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Berthelot <sup>3)</sup> giebt neuerdings dem Bariumdioxhydrat, sowohl dem durch directe Fällung von Wasserstoffhyperoxydlösung mit überschüssigem Barytwasser, als auch dem durch freiwillige Zersetzung der Verbindung  $BaO_2 \cdot H_2O_2$  erhaltenen, die Formel



früher hatte er die Zusammensetzung  $BaO_2 \cdot 7H_2O$  gegeben.

Ich hatte aus zahlreichen, sehr gut unter einander so wie auch mit der Theorie übereinstimmenden Analysen von zu verschiedener Zeit und auf verschiedenen Wegen erhaltenen Krystallen die Formel

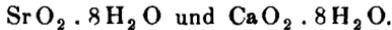


<sup>1)</sup> Kekulé, Lehrb. II, 700.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 84.

<sup>3)</sup> Comptes rendus 90, 335.

abgeleitet. Diese Formel wurde gestützt durch die von mir<sup>1)</sup> und von Conroy<sup>2)</sup> gefundene Zusammensetzung der isomorphen Verbindungen



Hr. Berthelot meint, dass die von mir gefundene Formel  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , ebenso wie die von ihm früher gegebene  $\text{BaO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Produkten angehören, welche wohl durch theilweise Verwitterung des Hydrats  $\text{BaO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entstanden seien, also keine bestimmte chemische Verbindungen darstellten.

Mit dieser Ansicht kann ich mich nicht einverstanden erklären.

Ogleich meine früheren, sorgfältigen Arbeiten keinen Zweifel liessen, dass zwischen  $+5^\circ$  und  $+20^\circ$  C. nur ein Hydrat  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht, so halte ich es nicht für überflüssig neue Analysen mitzutheilen, welche nach dem Erscheinen der letzten Angabe des Hrn. Berthelot ausgeführt sind, mit dem speciellen Zweck die letztere zu controliren.

A. Die Darstellung und Untersuchung von Krystallen, welche durch freiwillige Zersetzung der Verbindung  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  unter Wasser zwischen  $14$  und  $20^\circ$  C. entstehen, hatte mein Colleague, Hr. P. Grigorieff, die Gefälligkeit zu übernehmen.

Ungefähr  $3\frac{1}{4}$  g absolut farbloser Krystalle der Verbindung  $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , bereitet durch Vermischen in Schnee gekühlter Lösungen von Ammoniak und chlorbariumhaltigem Wasserstoffhyperoxyd, wurden in einem Kölbchen mit reinem Wasser übergossen und, zur Beobachtung des Ganges der Selbstersetzung, das während der letzteren entwickelte Gas in einer graduirten Glasröhre über Wasser aufgefangen. Während der ersten 7 Tage entwickelten sich in 24 Stunden, je nach der Temperatur, 15 bis 30 ccm (reducirt). Während dieser Zeit erschien die Krystallmasse erbsengelb gefärbt, dann entfärbte sie sich allmählig wieder, und nach weiteren 4 Tagen, während welcher sich nur noch je 4 ccm täglich entwickelten, wurde ein absolut farbloses, grobes Krystallpulver von reinem Bariumdioxydhydrat erhalten. Das Gewicht desselben betrug ungefähr 5 g.

Ein Theil [a] desselben wurde möglichst schnell durch einfaches Abpressen zwischen Papier getrocknet. Ein anderer Theil [b] wurde, gleichfalls möglichst schnell mit Hilfe von Alkohol und Aether zur Trockne gebracht. Sofort nachdem die Kryställchen eben aufhörten an einander oder am Papier zu haften, wurden Proben in zu verkorkende Glasröhrchen gebracht, gewogen und unverzüglich analysirt.

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. des Naturalistes de Moscou 1866, No. III, S. 208; diese Berichte VI, 1172.

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. soc. [2] 11, 808.

- I. [a] 0.5665 g gaben 0.4284 g BaSO<sub>4</sub>.  
 II. [b] 0.7825 g - 0.5894 g BaSO<sub>4</sub>.  
 III. [a] 0.7640 g brauchten 39.77 ccm Chamäleon (Titer: 1ccm  
 IV. [b] 0.5857 g - 30.37 ccm - } = 0.00697 g Fe).

Diese vier Bestimmungen wurden von Hrn. P. Grigorieff ausgeführt. Ich selbst machte mit demselben Präparat noch folgende zwei Bestimmungen.

- V. [a] 0.4382 g gaben 0.3300 g BaSO<sub>4</sub>.  
 VI. [a] 0.4748 g brauchten 17.30 ccm Chamäleon (Titer: 1 ccm  
 } = 0.00992 g Fe).

Diese Bestimmungen führen zu der Formel,  
 BaO<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden						Mittel
	BaO <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
BaO	153	48.9	49.6	49.4	—	—	49.4	—	49.5
<sup>h</sup> O <sup>1)</sup>	16	5.1	—	—	5.2	5.2	—	5.2	5.2
8H <sub>2</sub> O	144	46.0	—	—	—	—	—	—	45.3 (Rest)
	313	100.0							100.0.

B. Krystalle, erhalten durch Eingiessen einer verdünnten Wasserstoffhyperoxydlösung in überschüssiges Barytwasser.

Da im Hinblick auf die Angabe des Hrn. Berthelot die Möglichkeit vorlag, dass ein Hydrat mit höherem Wassergehalt sich bei niedriger Temperatur bildet, so wurden alle Operationen in einem Raum vorgenommen, dessen Temperatur zwischen 0° und + 5° C. schwankte; dieselbe Temperatur hatten die zu mischenden Lösungen, sowie das zum Waschen des krystallinischen Niederschlags (durch Decantiren in einer verschliessbaren Flasche) dienende Wasser.

Das auf diese Weise entstehende Dioxydhydrat besteht aus äusserst dünnen Krystallschüppchen. Dieselben durch blosses Liegenlassen auf einem porösen Stein oder auf Filtrirpapier von nicht gebundenem Wasser genau zu befreien, ist unmöglich, namentlich wenn man mit grösseren Mengen, oder gar kilogrammenweis operirt.

Ich stellte absichtlich nur eine sehr kleine Menge, ungefähr 1 g, dar. Um dieselbe so weit zur Trockne zu bringen, dass das zum Abpressen dienende Papier eben nicht mehr feucht wurde, war es erforderlich über  $\frac{1}{2}$  Stunde ohne Unterbrechung zu manipuliren. In Folge der Nothwendigkeit, die Masse in möglichst dünnen Schichten auszubreiten, und sie vielfach von feucht gewordenem Papier auf

<sup>1)</sup> Mit <sup>h</sup>O bezeichne ich den Sauerstoff, welcher das Monoxyd überoxydirt und bei der Zersetzung durch Säuren in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> übergeht. (Vgl. Ann. Chem. Pharm. 193. 250.)

trocknes zu übertragen, ist es unmöglich, die Bildung einer in's Gewicht fallenden Menge Bariumcarbonat zu vermeiden, was sich denn auch durch Gasentwicklung beim Lösen in Säuren und in den Resultaten der Analysen äusserte.

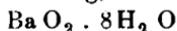
Die Proben waren noch nicht völlig zur staubigen Trockne gebracht (bei  $+5^{\circ}$ ), als sie in verschliessbare Glasröhrchen geschüttet wurden. Das Wiegen und die Analyse wurden unverzüglich danach vorgenommen.

VII.	0.1393 g	forderten	4.82 ccm	Chamäleon	} (Titer: 1 ccm = 0.00992 g Fe).
VIII.	0.1777 g	-	6.06	-	
IX.	0.1210 g	gaben	0.0936 g	Ba S O <sub>4</sub> .	
X.	0.0953 g	-	0.0725 g	-	

Hiernach ist gefunden:

	VII.	VIII.	IX.	X.	Mittel
Ba O	—	—	50.80	49.97	50.38
<sup>b</sup> O	4.90	4.83	—	—	4.87.

Den 4.87 pCt. <sup>b</sup>O entsprechen jedoch nur 46.57 pCt. Ba O. Berechnet man den Rest von 3.81 pCt. als Ba CO<sub>3</sub> = 4.91 pCt. (s. oben), und zieht das letztere von der Gesamtmasse des analysirten Präparats ab, so erhält man für das übrigbleibende, reine Dioxyhydrat eine procentische Zusammensetzung, welche genau der Formel



entspricht, wie aus folgender Nebeneinanderstellung ersichtlich ist.

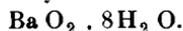
	Berechnet	Gefunden
Ba O	48.88 pCt.	48.97 pCt.
<sup>b</sup> O	5.11 -	5.12 -
8H <sub>2</sub> O	46.01 -	45.91 - (Rest).

Viel leichter erhält man die durch Fällung erhaltenen Kryställchen rein und trocken, und beugt doch jeder Verwitterung dabei vor, wenn man sie nach dem Reinigen mit Wasser einmal mit Alkohol von 90 pCt., dann einige Mal mit Aether wäscht und sie schliesslich kurze Zeit so lange auf Papier liegen lässt, bis der Aether verdunstet ist. Ein so erhaltenes Präparat gab folgende Resultate:

XI.	0.5455 g	gaben	0.4088 g	Ba S O <sub>4</sub> .	
XII.	0.6368 g	brauchten	22.87 ccm	Chamäleon	} (Titer: 1 ccm = 0.00992 g Fe).

	Berechnet	Gefunden
Ba O	48.88	49.21
<sup>b</sup> O	5.11	5.01.

Also zwischen  $+5^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$ , gleichviel ob durch direkte Fällung oder durch freiwillige Zersetzung der Verbindung Ba O<sub>2</sub> . 8H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht nur ein einziges Hydrat



Ein höherer Wassergehalt kann nur in einem nicht völlig getrockneten Präparat gefunden sein; ein niedrigerer Wassergehalt ist zu erklären entweder durch begonnene Verwitterung, oder durch eine Beimengung der von mir entdeckten Verbindung  $\text{Ba O}_2 \cdot \text{H}_2 \text{O}_2$ .

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau,  $\frac{25. \text{März}}{6. \text{April}}$  1880.

### 215. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer, aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. April 1880.)

Die von mir bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Resultate bezogen sich nur auf das Verhalten des Dimethylanilins bei den mannigfaltigen Condensationsvorgängen.

Es schien nun nicht ohne Interesse, auch die Homologen dieser Base in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, namentlich bezüglich derjenigen Reaktionen, welche zu Triphenylmethanabkömmlingen führen konnten. Es wurden deshalb die drei isomeren Dimethyltoluidine in ihrem Verhalten gegen Benzaldehyd studirt. Es hat sich dabei als Resultat ergeben, dass das Dimethylparatoluidin mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink selbst nicht bei  $120\text{--}130^\circ$  zu reagiren vermag. Nach mehrstündigem Digeriren bei dieser Temperatur liess sich alles Dimethylparatoluidin durch Abdestilliren mit Wasserdampf wiedergewinnen.

Dimethylorthotoluidin wirkt auf Bittermandelöl zwar ein, jedoch viel schwerer als Dimethylanilin; wenn man selbst bei  $120\text{--}130^\circ$  operirt, findet die Einwirkung nur langsam statt. Die gebildete Base wurde bisher nur in geringer Menge rein erhalten, so dass es noch nicht feststeht, ob dieselbe dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan homolog ist.

Das Dimethylmetatoluidin ist dagegen durch ebenso grosse Reaktionsfähigkeit, Bittermandelöl gegenüber, ausgezeichnet, wie Dimethylanilin, indem die Condensation schon bei Wasserbadtemperatur vor sich geht.

Jedoch besitzt auffallender Weise die entstehende Base, welche nach den von C. Riedel damit angestellten Analysen, dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan völlig analog zusammengesetzt ist, nicht die Fähigkeit, durch Oxydation einen Farbstoff zu liefern. Auch die erwähnte Base aus Dimethylorthotoluidin vermag nicht durch gelinde Oxydation in einen Farbstoff überzugehen.

Da hiernach keines der drei methylirten Toluidine im Stande ist, eine der Bittermandelölgrün analoge Reaktion zu geben, so hat man