

disulfid bei dieser Oxydation Schwefelsäure, Benzaldehyd resp. Benzoösäure und Benzylsulfosäure; ein Gemenge der beiden letzteren Säuren hat wahrscheinlich Fleischer unter den Händen gehabt. Vielleicht gelingt es mir, die fragliche Säure aus dem α -Benzothialdehyd durch direkte Oxydation oder durch alkoholisches Kali darzustellen.

Die entsprechenden Versuche mit den Acetthialdehyden, ebenso wie solche aus Benzaldehyd die dem Benzylsulfid analoge Sauerstoffverbindung darzustellen, sind noch nicht abgeschlossen.

173. H. Klinger: Ueber die Darstellung von Azoxybenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. April.)

Zu wiederholten Malen wurde im hiesigen Institute gefunden, dass sowohl die Methode von Rasenack¹⁾ als auch die von Schultz²⁾ zur Darstellung von Azoxybenzol sich keineswegs durch Sicherheit der Resultate auszeichnen. Die grössere oder geringere Ausbeute an Azoxybenzol scheint von unbekanntem Zufälligkeiten abzuhängen und in den bei weitem meisten Fällen³⁾ wurden fast ausschliesslich die schon von Mitscherlich und Anderen beobachteten schwarzen schmierigen Substanzen erhalten, die mit isonitrilartig riechenden Körpern durchtränkt waren.

Diese ungünstigen Resultate veranlassten mich, die Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Nitrobenzol von Neuem zu untersuchen, und zwar arbeitete ich zuerst mit alkoholischem Natriumäthylat und liess die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, indem ich hoffte, auf diese Weise zu den noch unbekanntem Mittelgliedern zwischen Nitrobenzol und Azoxybenzol, also zu $(C_6H_5NO)_2$, $(C_6H_5N)_2O_3$ zu gelangen oder zu Abkömmlingen der hypothetischen Hydrate $C_6H_5NO(OH)_2$, $C_6H_5N(OH)_4$.

Bis jetzt haben sich diese Erwartungen nicht erfüllt. Wenn man zu einer äthylalkoholischen Lösung von Natrium (1 Theil in 200 Theilen Alkohol) Nitrobenzol (1—6 Theile) hinzugefügt hat, so färbt sich die Flüssigkeit sehr schnell dunkel und es scheiden sich nach Verlauf mehrerer Stunden schwarze Massen ab, während Azobenzol und Azoxybenzol, gewöhnlich in nur geringer Quantität und neben

¹⁾ Diese Berichte V, 364.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 328.

³⁾ Vorzüglich bei Anwendung der Rasenack'schen Methode.

unverändertem Nitrobenzol und braun gefärbten Substanzen in Lösung bleiben. Die schwarzen Massen bestehen aus den Natronsalzen dunkel gefärbter Säuren, die bis jetzt nicht weiter untersucht worden sind.

Der ungünstige Verlauf dieser Versuche schien mir daher zu rühren, dass sich die Oxydationsprodukte des Aethylalkohols complicirend an der Reaction theilnahmen und ich durfte erwarten, bei Anwendung von Methylalkohol zu glatteren Resultaten zu gelangen. In der That hat sich diese Voraussicht vollkommen bestätigt.

10 Theile Natrium wurden in 250 Theilen Methylalkohol gelöst, 30 Theile reines, aus krystallisirtem Benzol dargestelltes Nitrobenzol zugefügt und dann wurde die Lösung 5—6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt¹⁾. Sie färbt sich braunroth und bleibt, wenn das Nitrobenzol rein war, vollkommen klar. Schliesslich destillirte ich den Methylalkohol aus dem Wasserbade ab; hierbei färbt sich die Lösung heller, Krystalle von Kaliumformiat scheiden sich aus und endlich bleibt eine öldurchtränkte, hellgelbe Masse zurück. Behandelt man dieselbe mit Wasser, so scheidet sich hellgelbes flüssiges Azoxybenzol ab und erstarrt sehr bald zu einem Krystallkuchen. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist dasselbe rein.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$4\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{CH}_3\text{ONa} = 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2\text{O} + 3\text{HCO}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O},$$

und verläuft fast quantitativ. Aus 30 resp. 60 g Nitrobenzol habe ich z. B. 22 und 23 g, resp. 47 und 48 g Azoxybenzol erhalten, während sich die theoretischen Quantitäten auf 26 resp. 52 g belaufen. Ein geringer Theil des Nitrobenzols wird in noch nicht vollständig aufgeklärter Weise zersetzt. Wenn man die wässrige vom Azoxybenzol getrennte Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag und es entwickelt sich salpetrige Säure, doch ist die Menge des ersteren so gering, dass eine nähere Untersuchung desselben bis jetzt nicht möglich war.

Nach obiger Gleichung sollte für 7 Theile Nitrobenzol 1 Theil Natrium genügen; ich habe vorgezogen, einen Ueberschuss davon anzuwenden, da sonst die Reaction zu träge verläuft; dasselbe findet in noch grösserem Maasse statt, wenn man das Natrium durch die äquivalente Menge Kalihydrat ersetzt.

p- und *o*-Nitrotoluol verhalten sich gegen Natriummethylat insofern verschieden von Nitrobenzol, als nicht die bis jetzt bekannten Azoxytolnole entstehen, sondern rothe, amorphe, indifferente Substanzen²⁾ und Säuren, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen

¹⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Einwirkung nur äusserst langsam.

²⁾ Vergl. Perkin, diese Berichte XIII, 1875.

ist. Auch *m*-Dinitrobenzol reagirt ganz glatt mit Natriummethylat, unter Bildung einer amorphen, gelben Substanz. — In gleicher Weise gedenke ich noch andere Nitrokörper, vor Allem auch Nitrosäuren zu untersuchen, ebenso wie an Stelle von Methylalkohol Gemische desselben mit höheren Alkoholen und diese selbst treten sollen. Die Einwirkung der Alkoholate scheint mit dem wachsenden Molekulargewichte der Alkohole an Heftigkeit zuzunehmen; so wird z. B. Natriumamylat von Nitrobenzol ganz ungemein lebhaft und unter plötzlichem Festwerden der ganzen Masse angegriffen.

174. Albert Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

VII. Mittheilung.

(Eingegangen am 6. April.)

Bacillus butylicus.

Reincultur.

Die zur Cultur von Spaltpilzen bestimmten Flüssigkeiten müssen auf 110° C. erhitzt werden. Die Temperatur von 100° reicht zum Sterilisiren nicht aus, da es Spaltpilzsporen giebt, die dieser Temperatur widerstehen. Bequemer als in zugeschmolzenen Röhren nimmt man das Erhitzen auf 110° im Dampfkessel vor; er ist unentbehrlich, wenn es sich um eine grosse Zahl kleiner Versuchsfläschchen oder um eine grosse Flüssigkeitsmasse z. B. 6 Liter handelt, wie sie nothwendig ist, wenn man die Gährungsprodukte genauer untersuchen will¹⁾.

Als Culturflüssigkeiten nehme ich Lösungen von 3 pCt. Zucker, Mannit, Glycerin u. s. w. 1 p. m. Fleischextrakt nebst einer entsprechenden Menge von reinem Calciumcarbonat.

¹⁾ Mein Dampfkessel ist im Innern 54 cm hoch und 38 cm breit; er kann mittelst Siebböden je nach Bedürfniss in 1 oder 2 Etagen abgetheilt werden.

Die Angabe von Robert Koch, Gaffky und Löffler (Mittheilungen aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt Bd. I, S. 322 ff.), dass Flüssigkeiten im Dampfkessel nur ausserordentlich langsam die Temperatur des Dampfes annehmen, kann ich nicht bestätigen. Die Zahlenangaben von Koch und Gen. sind physikalische Ungeheuerlichkeiten. Vermuthlich sind die von ihnen benutzten Maximumthermometer unbrauchbar, oder die Dampftemperatur wurde unrichtig bestimmt.

Der Raumersparniss wegen unterlasse ich die Beschreibung meiner Versuche über diesen Gegenstand, der von keinem weiteren Interesse ist. Das Anwärmen meines Dampfkessels bis zur Temperatur von 110° dauert je nach dem Gasdruck und der Menge der Flüssigkeit 30 bis 45 Minuten; alsdann wird er noch 30 Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten.