

In der Praxis hat es sich wegen etwaiger Unregelmässigkeit in der Wirkung der Pumpe (besonders wo eine Wasserstrahlpumpe gebraucht wird) als sehr vortheilhaft herausgestellt, zwischen i und die Pumpe einen Behälter von ca. 3 bis 4 L Inhalt einzuschalten. Diese Einrichtung vermindert die Unregelmässigkeit sehr, und wenn der Behälter in direkter Verbindung mit einem Quecksilbermanometer steht, kann jede beliebige Verminderung des Druckes mit weniger Mühe constant erhalten werden. Wenn die Substanz durch Berührung mit der Luft sich verändern sollte, kann beim Wechseln der Gefässe u. s. w. irgend ein indifferentes Gas leicht durch den Dreiweghahn eingelassen werden.

265. Richard Meyer und Hans Kreis: Beobachtungen über Oxyazokörper.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Einige Versuche, welche wir unternommen hatten, um gewisse, auf die Bildung von Oxyazokörpern bezügliche Fragen zu lösen, welche aber vorläufig abgebrochen werden mussten, gaben Veranlassung zur Beobachtung der folgenden Thatsachen, deren Mittheilung, trotz ihres fragmentarischen Charakters, vielleicht nicht ohne Nutzen sein wird.

I. Benzolazoresorcin, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Auch uns ist es, ebenso wie Wallach¹⁾, nicht gelungen, die von Typke²⁾ beschriebene, angeblich isomere β -Verbindung zu erhalten, deren Existenz übrigens aus theoretischen Gründen nicht sehr wahrscheinlich ist, und welche, wie schon Wallach hervorhob, vermuthlich eine Disazoverbindung sein dürfte. Bei verschiedenen Reinigungsversuchen wurden wir mit dem Ammoniumsalze des Benzolazoresorcins bekannt. Löst man den Farbstoff in wenig heissem, wässrigem Ammoniak, so fällt das Salz beim Erkalten in fast schwarzen, grünlich schillernden Schuppen oder Blättern aus. Unter dem Mikroskop erscheinen sie durchsichtig und von rothgelber Farbe. Die Kanten sind abgerundet, so dass sie einen charakteristischen, linsenförmigen Habitus darbieten. Das Salz ist sehr unbeständig. Schon durch blosses Liegen an der Luft verliert es Ammoniak und nimmt allmählich die rothe Farbe der freien Säure an; auch beim Erhitzen für sich oder mit Wasser entwickelt es Ammoniak. Eine Analyse musste deshalb unterbleiben.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2819.

²⁾ Diese Berichte X, 1576.

Aber das in der Kälte schwer lösliche und aus heissem wässrigem Ammoniak sehr schön krystallisirende Salz eignet sich recht wohl zur Reinigung des Benzolazoresorcins. Man erhält die freie Säure durch Zersetzung der Ammoniumverbindung mittelst Salzsäure als schön rothes Pulver vom Schmelzpunkt 165°.

Reduktion des Benzolazoresorcins.

Suspendirt man Benzolazoresorc in Wasser und erhitzt die Mischung mit Zinn und concentrirter Salzsäure auf freiem Feuer, so ist nach etwa 2 Stunden alles zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelchlorür des Anilins in prachtvollen breiten Nadeln oder Blättern. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich noch weitere Mengen dieser schönen Verbindung aus, welche sich vortreflich zur Trennung des Anilins von anderen Basen eignet. Die Mutterlauge ergab bei fortgesetzter Concentration schwach braun gefärbte Krystalle, welche sich als zinnfrei erwiesen. Durch Umkrystallisiren wurden sie in flachen Tafeln erhalten. Sowohl die sehr charakteristische Form derselben als, auch die Reaktionen liessen von Hause aus keinen Zweifel, dass das schön von Weselsky¹⁾ durch Reduktion des Nitroresorcins erhaltene salzsaure Amidoresorc in vorlag. Als durch Natronlauge das freie Amidoresorc in abgeschieden wurde, färbte sich die Lösung sofort an der Luft intensiv blau und zeigte auch sonst die von Weselsky angegebenen Erscheinungen. Auch die Reduktion von metallischem Silber beim Hinzufügen von Silbernitrat, sowie die Reaktionen mit Salpetersäure und Eisenchlorid zeigte die Verbindung ganz wie es Weselsky beschreibt. Eine Chlorbestimmung bestätigte die Ergebnisse der qualitativen Prüfung:

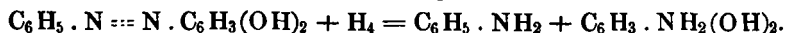
Berechnet für		Gefunden
$C_6H_3(NH_2)(OH)_2 \cdot HCl + 2H_2O$		
Cl	17.6	17.5 pCt.

Dieselbe Zusammensetzung fand Weselsky für sein salzsaures Amidoresorc in. Die Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Dichroismus; fällt das Licht durch die breiten Flächen, so erscheinen sie farblos und durchsichtig; betrachtet man sie aber von den schmalen Seiten aus, so zeigen sie eine olivenbräunliche Färbung. Uebrigens nehmen sie überhaupt an der Luft leicht eine grünliche Färbung an.

Das Amidoresorc in wurde bisher nur beiläufig durch Reduktion des Nitroresorcins erhalten, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diazoresorcins entsteht. Die von uns beobachtete Bildungsweise erlaubt es ziemlich leicht in grösseren Mengen zu bereiten und dürfte für den Augenblick die bequemste Darstellungsmethode abgeben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 6.

Die Spaltung des Benzolazoresorcins erfolgt, wie kaum bemerkt zu werden braucht, nach der Gleichung:



II. Nebenprodukte bei der Darstellung von Oxyazokörpern.

In Rücksicht auf die Frage, ob bei der Vereinigung von Diazokörpern mit Phenolen die Azogruppe zu der Hydroxylgruppe stets in Parastellung tritt, haben wir einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob es möglich ist, substituirte Phenole, welche die Substituenten in der Parastellung zum Hydroxyl enthalten, mit Diazoverbindungen zu combiniren. Nach der früher geltenden Ansicht war hier ein negatives Resultat zu erwarten¹⁾. Der Versuch wurde mit *p*-Diazobenzolsulfosäure einerseits und Nitrophenol andererseits gemacht, und zwar unter ganz gleichen Bedingungen mit dem *o*- und dem *p*-Nitrophenol.

10 g des Nitrophenols wurden in 200 ccm verdünnter Kalilauge gelöst, darauf unter guter Kühlung allmählich 13.5 g *p*-Diazobenzolsulfosäure eingetragen. In beiden Fällen färbte sich die Flüssigkeit intensiv rothbraun; nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde mit Essigsäure angesäuert. Die Flüssigkeit, welche das *o*-Nitrophenol enthielt, erstarrte alsbald zu einem Krystallbrei, indem sich offenbar das saure Kaliumsalz des bereits von Griess beschriebenen *p*-Sulfobenzol-Azo-*o*-Nitrophenols, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OH}$, ausscheidet. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in dunkel gelbrothen, glänzenden Blättchen erhalten.

Die mittelst *p*-Nitrophenol erhaltene Lösung gab dagegen, obwohl sie eine intensive Färbung angenommen hatte, mit Essigsäure keine Fällung. Als sie aber mit einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt wurde, schied sie einen starken, gelbbraunen Niederschlag aus. Auch das Filtrat von dem aus *o*-Nitrophenol erhaltenen Azofarbstoff gab mit Alkohol eine ganz ähnliche, aber mehr rothbraune Fällung.

¹⁾ Durch die Publikationen von Griess (diese Berichte XV, 2190) und von Nölting und Witt (Chemikerzeitung 1882, 1330) ist inzwischen der Beweis geliefert worden, dass diese früher angenommene Gesetzmässigkeit weder für die Oxy- noch für die Amidoazokörper unbedingte Giltigkeit hat. Wie ich schon in der 1880 erschienenen Fortsetzung von Bolley's chemischer Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern (S. 888 und 894) hervorhob, würde auch der von Mazzara (diese Berichte XII, 2367) aus Diazobenzol und *p*-Kresol dargestellte Farbstoff eine Ausnahme von der Regel bilden — wenn nicht etwa das angewandte Kresol die Orthoverbindung enthielt und diese die Veranlassung zur Bildung des Farbstoffes wurde.

Die so dargestellten Körper sind die Kaliumsalze von Farbstoffsäuren. Sie lösen sich in Wasser ausserordentlich leicht mit rothbis gelbbrauner Farbe. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol sind sie unlöslich. Die wässrigen Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt; Wolle und Seide werden dadurch gefärbt. Leider gelang es nicht, die Farbstoffe zu reinigen. Alle Versuche, sie zu krystallisiren, misslangen; auch fraktionirte Fällungen der wässrigen Lösungen mit Alkohol führten zu keinem Resultat. Ebensovwenig konnten die freien Säuren oder die Baryumsalze in reinem Zustande erhalten werden. Indessen macht es die Bildungsweise dieser Körper wahrscheinlich, dass sie in die Klasse der Disazoverbindungen gehören. Nach den ausgeführten Analysen könnten sie Gemische verschiedener Salze von solchen Azokörpern höherer Ordnung sein. So wurden z. B. in der ersten Fällung des Orthofarbstoffes 15.7 pCt. und 15.4 pCt. Kalium gefunden; in der zweiten Fällung 15.1 pCt. Für das saure Kaliumsalz $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})\text{N}=\text{N}]_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{OH}$ berechnet sich 13.3 pCt.; für das neutrale Salz $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})\text{N}=\text{N}]_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{OK}$ 18.8 pCt. Kalium. Das Mittel aus beiden Zahlen ist 16.0, wonach das analysirte Produkt aus nahezu gleichen Theilen des neutralen und des sauren Salzes bestehen könnte.

Analoge Erfahrungen wie mit den beiden Nitrophenolen wurden beim Resorcin gemacht. Wir stellten zunächst das schon von Griess beschriebene *p*-Sulfobenzol-Azo-Resorcin resp. dessen saures Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ dar. Die von demselben abfiltrirte essigsäure Lösung gab mit absolutem Alkohol eine den vorigen ganz ähnliche Fällung, deren Färbung aber gesättigter und schöner war. Auch hier waren Reinigungsversuche fruchtlos; die Analyse ergab 12.4 pCt. Kalium; da das saure Disazosalz $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})\text{N}=\text{N}]_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ 14.9 pCt. Kalium erfordert, das neutrale 26.1 pCt. und das saure Salz des einfachen Azofarbstoffes 11.7 pCt., so scheint diesmal eine Mischung des letzteren mit dem sauren Disazokörper vorzuliegen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen erinnern an die Beobachtungen von Wallach ¹⁾, welcher fand, dass auch bei der Darstellung der gewöhnlichen nicht sulfonirten Oxyazokörper Disazoverbindungen als Nebenprodukte entstehen. Das abweichende Verhalten der beiden Nitrophenole aber zeigt, dass, wenn auch die Paraoxyverbindungen unter gewissen Umständen der Bildung von Oxyazokörpern fähig sind, dies doch nicht die Regel ist, wie bei ihren Isomeren, bei denen der Parapunkt noch frei ist. Offenbar greift die Azogruppe an diesem immerhin mit besonderer Leichtigkeit an. Um so bemerkenswerther ist es, dass bei der Bildung von Disazoverbindungen an-

¹⁾ Diese Berichte XV, 28; 2815.

scheinend dieser Einfluss der Isomerie sich nicht mehr geltend macht. — Für den Augenblick machen amtliche Berufspflichten die weitere Verfolgung des Gegenstandes unmöglich; vielleicht findet sich später dazu Zeit und Gelegenheit.

Chur, Chem. Laboratorium der Kantonschule.

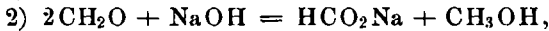
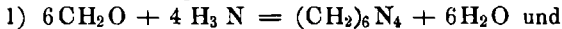
266. L. Legler: Ueber einige Bestimmungsmethoden des Methylaldehydes.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Eine durch langsame Verbrennung des Aethyläthers erhaltene neue chemische Verbindung ¹⁾, unter deren Zersetzungsprodukten Methylaldehyd auftritt, gab mir Veranlassung, Versuche über die Bestimmungen des letzteren anzustellen.

Methylaldehyd wird in wässriger Lösung schon durch verdünnte Ammonflüssigkeit leicht in Hexamethylenamin übergeführt und durch mässig verdünnte Alkalien in der Wärme unter Bildung von Ameisensäure zersetzt.

Vollziehen sich diese Reaktionen ohne Bildung von Nebenprodukten nach den Gleichungen:



dann durfte es möglich sein, Methylaldehyd im ersten Falle durch die verbrauchte Ammonmenge und im zweiten durch die zur Bildung von Ameisensäure verwendete Menge Alkali, also auf titrimetrischem Wege, zu bestimmen.

Um dies festzustellen, habe ich folgende Versuche angestellt:

I. Von einer vollkommen neutralen, vorläufig eine noch unbekannt Menge Methylaldehyd haltenden Flüssigkeit ²⁾ wurden

¹⁾ Vorläufige Mittheilungen hierüber: Diese Berichte XIV, 602; Ann. Chem. Pharm. 217, 381.

²⁾ Die bei Darstellung des Methylaldehydes aus Methylalkohol in bekannter Weise erzeugten Dämpfe wurden in Ammoniak geleitet, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Aldehyd nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure durch rasche Destillation übergetrieben. Das Destillat, welches gewöhnlich noch schwach saure Reaktion zeigte, mit Alkali genau neutralisirt und nochmals rektificirt.

Die jetzt erhaltene, wässrige Lösung war vollkommen neutral und blieb es auch beim Kochen, sowohl im Rückstand als im Destillat; auch das Destillat mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure war neutral. Die Lösung gab mit Quecksilberchlorid in der Wärme keine Ausscheidung, blieb mit überschüssigem Alkali erwärmt farblos und säuerte erst nach wochenlangem Stehen an der Luft geringfügig.