

wiederholen und dieselbe zur analytischen Bestimmung der edlen Metalle in Platinerz (wenigstens unter den angeführten Bedingungen) wenig anwendbar erscheinen lässt, aus demselben Grunde, aus welchem alle bis jetzt angewandten Methoden der Trennung unzulänglich sind,

St. Petersburg, im September 1885.

Chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Nicolai-Ingenieur-Akademie.

504. H. Klinger und R. Pitschke: Ueber *m*-Dinitroazoxybenzol und *o*-Azoxytoluol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich unserer Arbeiten über einige aromatische Azoxy- und Azoverbindungen¹⁾ sahen wir uns veranlasst, die Angaben über die Einwirkung alkoholischer Laugen auf Dinitrokörper von neuem zu prüfen, ferner haben wir zum Vergleich mit *p*-Nitrotoluol nun auch *o*-Nitrotoluol mit methylalkoholischem Natron behandelt. Die bisher gewonnenen Resultate theilen wir im Folgenden kurz mit.

m-Dinitroazoxybenzol, $C_6H_4(NO_2)---N_2O---C_6H_4(NO_2)$.

Ueber die Einwirkung alkoholischen Alkalis auf Dinitrobenzol und auch Dinitrotoluol liegen Angaben von W. Michler²⁾ vor, welche allerdings zu einer Wiederholung dieser Versuche nur sehr wenig einladen. Obgleich Michler sich vorgenommen hatte, auch Körper, die nicht zu den sogenannten »schönen« gehören, einer näheren Untersuchung zu würdigen und an den Diazoxybenzoësäuren diesen Vorsatz mit Erfolg ausführte, so hat er doch im vorliegenden Falle trotz langer Bemühungen die entgegenstehenden Schwierigkeiten nicht überwinden können. Die Producte waren schwarz, amorph, von wechselnder Zusammensetzung und liessen sich nicht in krystallisirte Verbindungen überführen.

Auch wir erhielten beim Behandeln von Dinitrobenzol mit äthylalkoholischer Natronlauge nur dunkel gefärbte, unlösliche, indifferente

¹⁾ Diese Berichte XV, 865; XVI, 941; XVII, 2439.

²⁾ Diese Berichte VII, 420; vergl. auch VI, 746.

Substanzen und schwarze, amorphe Säuren. Ganz anders jedoch verläuft die Reaction bei Anwendung von Natriummethylalkoholat. Zwar bilden sich bei einem Ueberschusse des letzteren gleichfalls dunkelbraune, sehr schwer lösliche Verbindungen, die wohl im Wesentlichen aus Diazoxykörpern bestehen und nicht weiter untersucht worden sind; nimmt man jedoch auf 1 Theil Dinitrobenzol nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ Theile Natrium, so gewinnt man in reichlicher Ausbeute und ziemlich leicht reines *m*-Dinitroazoxybenzol.

1 Theil Natrium wird in 20 Theilen Methylalkohol gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 2—3 Theilen *m*-Dinitrobenzol in circa 15 Theilen Methylalkohol vermischt. Hierbei tritt oft eine lebhaft Reaction ein; die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend violett-roth und nimmt dann sehr schnell eine dunkelbraune Farbe an. Nach 48stündigem Erhitzen am Rückflusskühler lässt man erkalten, filtrirt den bräunlichgelben Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol, dem man zweckmässig etwas Benzol oder Toluol zufügt, unter Zusatz von Thierkohle um. Auf diese Weise erhält man *m*-Dinitroazoxybenzol, $C_6H_4(NO_2)---N_2O---C_6H_4(NO_2)$, in strohgelben, mikroskopischen Nadelchen. Aus einer verdünnten, stark benzol- oder toluolhaltigen Lösung krystallisirt es bei langsamem Abkühlen in langen Nadeln, die denen des *m*-Dinitrobenzols gleichen.

Ber. für $C_{12}H_8N_4O_5$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	49.95	50.40	50.22	49.96 pCt.
H	2.78	3.10	3.31	3.30 »
N	19.41	19.16	—	— »

m-Dinitroazoxybenzol schmilzt, ohne sich zu zersetzen, bei 141 — 142° ; in kaltem Alkohol ist es sehr schwer löslich; etwas leichter wird es von Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht von Benzol und Toluol aufgenommen. Aus Eisessig scheidet es sich in wawellitähnlichen Aggregaten ab; von concentrirter, heisser Salpetersäure wird es, ohne Veränderung zu erleiden, gelöst und krystallisirt aus ihr beim Erkalten in kleinen, gelblichen Nadeln.

m-Dinitrooxyazobenzol, $C_6H_4(NO_2)---N_2---C_6H_3(NO_2)OH$.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich *m*-Dinitroazoxybenzol leicht und mit rother Farbe auf. Wenn man diese Lösung einige Zeit bis gegen 140° erwärmt — so lange, bis sich der auf Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag in verdünnter Natronlauge vollständig löst — so wandelt sich die Azoxyverbindung in die isomere Oxyazoverbindung um. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich diese, das *m*-Dinitrooxyazobenzol, $C_6H_4(NO_2)---N_2---C_6H_3(NO_2)OH$, in hellgelben Flocken ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in

gelbbraunen undeutlich ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 172—173°.

Ber. für $C_{12}H_8N_4O_5$	Gefunden
C 49.95	49.96 pCt.
H 2.78	3.30 >

In verdünnten, alkalischen Flüssigkeiten löst sich dieses Phenol mit gelbrother Farbe; durch Säuren wird es in gelben Flocken abgeschieden.

Das rothe Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich. Das Silbersalz ist ein rother, krystallinischer Niederschlag; bei 100° getrocknet besitzt es die Zusammensetzung



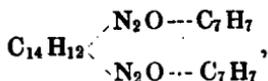
	Berechnet		Gefunden	
		I.	II.	III.
Ag	27.31	27.76	27.35	27.40 pCt.

Unter den angegebenen Bedingungen verhält sich also *m*-Dinitrobenzol gegen Natriummethylalkoholat ganz wie Nitrobenzol selbst, und das aus ihm entstehende Dinitroazoxybenzol geht auch mit derselben Leichtigkeit wie Azoxybenzol in die isomere Oxyazoverbindung über. Neben Dinitroazoxybenzol bildet sich Ameisensäure und eine gelbbraun gefärbte, amorphe Säure; diese jedoch in nur sehr geringer Menge.

Durch relativ grössere Mengen des Alkoholats wird auch die zweite Nitrogruppe des Dinitrobenzols reducirt; die hierbei wahrscheinlich entstehenden Polyazoxybenzole sind nicht weiter untersucht worden.



Nachdem der Eine von uns gezeigt hatte¹⁾, dass bei der Reduction von *p*-Nitrotoluol mit methylalkoholischem Natron nicht *p*-Azoxytoluol, sondern eine complicirtere Azoxyverbindung,



entsteht, war es von Interesse, das Verhalten auch der anderen beiden Nitrotoluole gegen das nämliche Reagens kennen zu lernen. Vorläufig haben wir diesen Versuch mit dem leichter zugänglichen *o*-Nitrotoluol ausgeführt, und zwar kam anfangs ein von Kahlbaum bezogenes, durch oft wiederholtes Fractioniren gereinigtes Präparat zur Verwendung; später haben wir auch *o*-Nitrotoluol verarbeitet, welches einer ersten Einwirkung von Natriummethylalkoholat entgangen war und bei 222—223° siedete.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 941.

Die Reaction verläuft bei dem *o*-Nitrotoluol bei weitem nicht so glatt wie bei der Paraverbindung und dem Nitrobenzol, vorwiegend aber in gleichem Sinne wie bei Letzterem. Ueber das dabei entstehende *o*-Azoxytoluol liegen bis jetzt nur so mangelhafte Angaben vor, dass wir es wohl als einen noch unbekanntem Körper betrachten durften¹⁾. Die nachstehende Vorschrift zu seiner Darstellung hat sich aus einer ganzen Reihe von Versuchen ergeben; wendet man eine relativ geringere Menge von Natrium an, so bleibt selbst bei längerem Erhitzen ein grosser Theil des *o*-Nitrotoluols unangegriffen, während im entgegengesetzten Falle die Umsetzung sich mit solcher Heftigkeit vollzieht, dass ein Theil der Flüssigkeit aus dem Kühler geschleudert wird; auch entstehen alsdann sehr viele harzige Producte.

5 Theile Natrium werden in 50 Volumtheilen Methylalkohol gelöst; zu dieser Lösung giebt man in 3—4 Portionen 10 Theile *o*-Nitrotoluol und erhitzt die Mischung, nachdem die anfangs eintretende Reaction vorüber ist, 3—4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Dann destillirt man zuerst den Methylalkohol, und hierauf, im Dampfstrom, das unzersetzte *o*-Nitrotoluol mitsammt dem *o*-Toluidin, welches sich bei der Umsetzung gebildet hat, ab. Die ruckbleibende, tiefbraun gefärbte Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten: aus einer wässerigen, alkalischen, in welcher Ameisensäure und in nicht unerheblichen Mengen eine braungelbe Azoxy- oder Azosäure enthalten sind, und aus einer öligen, dickflüssigen; diese letztere schüttelt man mehrmals mit warmem Petroläther aus, welcher dann beim Verdunsten das Azoxytoluol schon ziemlich rein hinterlässt. Durch Abpressen auf unglacirtem Porzellan und Umkrystallisiren aus Petroläther lässt es sich leicht in völlig reinem Zustande gewinnen.

o-Azoxytoluol krystallisirt aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel in gelblichen, wohl ausgebildeten Tafeln; aus verdünntem Alkohol in hellgelben Blättchen; aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in gelben, ziemlich grossen, compacten, glanzlosen Nadeln. Es schmilzt unzersetzt bei 59—60°; bei starkem Erhitzen verpufft und verkohlt es ähnlich wie Azoxybenzol.

Ber. für $C_7H_7 \cdots N_2O \cdots C_7H_7$	Gefunden
C 74.25	74.14 pCt.
H 6.26	6.76 »
N 12.42	12.47 »

¹⁾ Petriew, diese Berichte IV, 934 (Corresp.); VI, 557 (Corresp.); Zeitschrift f. Chem. 1870, 30, 265, 266; Angaben über Schmelzpunkt u. s. w. sind auch in dem Handbuch von Beilstein, von dem man doch eine Berücksichtigung gerade russischer Quellen voraussetzen darf, nicht enthalten.

Ueber die aus Petroläther erhaltenen Krystalle war Hr. Dr. Hintze so freundlich, uns das Folgende mitzutheilen:

»Krystallsystem: monosymmetrisch; die kleinen, gelblichen
 »Krystalle sind stets gestreckt nach der Klinodiagonale, meist
 »tafelförmig nach der Basis, seltener nach dem Klinopinakoïd; sie
 »sind begrenzt von $c = (001) \infty P$, $b = (010) \infty P$, $p = (110) \infty P$.
 »Normalenwinkel: $b : p = 010 : 110 = 51^{\circ} 55'$; $p : p = 110 : \bar{1}10$
 » $= 76^{\circ} 10'$; $c : p = 001 : 110 = 73^{\circ} 19'$; daraus ergibt sich das Ver-
 »hältniss von

$$a : b = 0.84158 : 1$$

und die Axenschiefe $\beta = 68^{\circ} 37'$.

»Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrie-
 »ebene, mit der Verticale etwa 19° nach hinten bildend. Doppel-
 »brechung mässig stark und positiv.«

Bei der Destillation mit Eisenpulver verhält sich *o*-Azoxytoluol ganz ähnlich wie Azoxybenzol; der Hauptmenge nach geht es in *o*-Azotoluol (Schmp. $54-55^{\circ}$) über, während nur ein geringer Theil zu *o*-Toluidin verwandelt wird.

In völlig eigenthümlicher Weise hingegen wirkt concentrirte Schwefelsäure auf *o*-Azoxytoluol ein. Um es in die Oxyazoverbindung zu verwandeln, lösten wir von ihm 1 Theil in 10 Volumtheilen concentrirter Säure und erhitzen dann einige Zeit auf $100-120^{\circ}$. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten, rothbraunen Flüssigkeit schied sich ein flockiger, graubrauner Niederschlag aus, der abfiltrirt, gewaschen, an der Luft getrocknet und nun mit Aether behandelt wurde. Hierbei bleibt ein Gemenge dunkelgefärbter Säuren ungelöst, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen lassen; in dem Aether dagegen findet sich *o*-Azotoluol, welches durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol in den bekannten, prachtvollen, rubinrothen Prismen gewonnen werden kann.

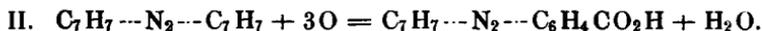
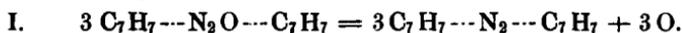
Das *o*-Azotoluol entsteht bei dieser Reaction keineswegs als Nebenproduct, denn aus 5 g Azoxytoluol haben wir einmal 2.4, ein anderesmal 2.2 g von ihm erhalten.

Wenn wir nun zwar die Säuren¹⁾, welche amorph sind und sich nur schwierig reinigen lassen, noch nicht untersucht haben, so ist doch schon jetzt ersichtlich, in welcher Weise der grösste Theil der Azoxyverbindung sich in diesem Falle zersetzt hat.

Wie der Sauerstoff des Nitrobenzols und Nitrotoluols die Methylgruppe des Natriummethylats und, beim *p*-Nitrotoluol, auch einen Theil des Wasserstoffs der aromatischen Verbindung oxydirt, so scheint

¹⁾ Diese Substanzen werden aus ihren alkalischen Lösungen durch Kohlensäure nicht abgeschieden und bestehen daher schwerlich aus Oxyazokörpern.

hier der Sauerstoff des Azoxytoluols eine von dessen Methylgruppen in die Carboxylgruppe zu verwandeln. Die Reaction verläuft wahrscheinlich so, als ob in erster Linie das Azoxytoluol sich in Azotoluol und Sauerstoff spalte und dieser alsdann einen Theil des Azotoluols zu Tolylazobenzoësäure oxydire; in Wirklichkeit natürlich werden diese Oxydationen und Reductionen, ohne dass Sauerstoff frei wird, gleichzeitig verlaufen:



Aus 5 g Azoxytoluol würden hiernach 3.1 g Azotoluol entstehen, was thatsächlich, wie wir oben gezeigt haben, beinahe der Fall ist. Das Auftreten verschiedener Säuren darf nicht Wunder nehmen, insofern auch die zweite Methylgruppe des Azotoluols oxydirt werden kann und die Bildung von Azoxysäuren nicht ausgeschlossen erscheint.

Sollte sich diese Auffassung bestätigen, so würde es nahe liegen, die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol als einen ähnlichen Oxydationsvorgang, als eine »Hydroxylierung durch directe Oxydation«, zu betrachten.

505. Fr. Heusler und H. Klinger: Ueber Selenide aus den Anden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mineraliensammlung des hiesigen chemischen Instituts erhielt vor einiger Zeit durch die Firma Dr. A. Krantz in Bonn eine Originalprobe jener Selenide aus den Anden, deren Beschreibung und Analysen Pisani 1879 veröffentlicht hat¹⁾. Nach des Letzteren Angaben waren diese Erze 1878 in Paris durch Peru ausgestellt; sie bildeten zusammen mit Malachit, Azurit und Chrysocoll dünne plattenförmige Massen, offenbar kleine Gänge; ihrer Zusammensetzung nach näherten sie sich z. Th. dem Zorget von Zorge und Tilkerode (29.7—48.4 Se; 30.6—62.1 Pb; 6.7—20.6 Cu; einmal 1.2 Ag; wenig

¹⁾ Compt. rend. 88, 391; Jahrb. Min. 1880, 1, Ref. 15; Zeitschr. f. Kryst. 4, 403; J.-B. f. Chem. 1879, 1182.