

Einnehmen, Erregung des Herzens bei kräftigem und ausgedehntem Pulsgang, bei grösseren Dosen, 0.6 — 0.8 g, tritt dicroter Puls auf, der lange, selbst mehrere Tage nach erfolgter Verabreichung des Präparates andauert, wenn es vorher durch einige Tage im Gebrauch war; in einigen Fällen wurden auch Arrhythmie des Herzens und unregelmässiger Pulsgang beobachtet. Wie das natürliche Apiol, verursacht das Isapiol Kopfschmerzen und vorübergehende Trunkenheit. Nach wiederholter Einnahme treten Verdauungsstörungen, Appetitlosigkeit und sogar Fieber ein. — Gegen Dysmenorrhöe erwies es sich ebenso erfolglos als bei einem Fall von Wechselfieber.◀

Padova-Roma, am 1. Mai 1888.

290. L. Gattermann und G. Wichmann: Ueber zwei Nebenproducte der technischen Darstellung von Amidoazobenzol.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt von H. W. Will.)

Die in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen, bei der technischen Darstellung von Amidoazobenzol entstehenden Nebenproducte verdanken wir der Güte des Herrn Dr. A. Kaiser, welcher uns dieselben mit freundlicher Genehmigung der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld zur näheren Untersuchung übersandte.

Das Amidoazobenzol wird bekanntlich in der Weise hergestellt, dass man zunächst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin Diazoamidobenzol darstellt, welches sich dann durch Erwärmen mit Anilin in Amidoazobenzol umlagert. Die von dem letzteren abfiltrirte saure Lösung enthält beträchtliche Mengen von Anilin, welche durch Neutralisation und Destillation mit Wasserdampf zurückgewonnen und für eine erneute Darstellung verwendet werden. Besonders die letzten Antheile des hierbei überdestillirenden Anilins lösen sich jedoch nicht vollständig in Salzsäure auf und gerade der hierbei ungelöst bleibende Theil ist es, welchen wir einer näheren Untersuchung unterworfen haben.

Das uns übersandte Rohproduct stellte eine krystallinische, etwas feuchte Masse dar, welche eine schmutzig gelbbraune Farbe besass. Dasselbe wurde zunächst mit wenig Eisessig aufgeköcht, wobei der grösste Theil in Lösung ging, während der Rest als ein glänzendes Krystallpulver ungelöst zurückblieb. Da die Eisessiglösung

selbst beim Erkalten nur geringe Mengen von Krystallen abschied, so wurde sie mit dem 3—4fachen Volumen heissen Wassers versetzt. Beim Erkalten schieden sich jetzt prächtige, glänzende Nadeln ab, welche eine Länge von mehreren Centimetern hatten und eine schwachgelbliche Farbe besaßen. Zum Zwecke der Analyse wurden dieselben unter Zusatz von Thierkohle nochmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt und so in vollkommen reinem Zustande von blendend weisser Farbe erhalten.

Die Analyse ergab:

I. 0.2086 g Substanz gaben 0.5670 g Kohlensäure und 0.0889 g Wasser.

II. 0.1680 g gaben bei 12° C. und 741 mm Barometerstand 31.4 ccm Stickstoff.

III. 0.2163 g gaben bei 20° C. und 746 mm Barometerstand 41.7 ccm Stickstoff.

	Gefunden			Ber. für C_4H_3N
	I.	II.	III.	
C	74.13	—	—	73.85 pCt.
H	4.73	—	—	4.61 »
N	—	21.62	21.64	21.54 »

Die Substanz ist also sauerstofffrei und ihr kommt die empirische Zusammensetzung C_4H_3N zu. Zur Bestimmung der Moleculargröße wandten wir die Methode von Raoult an, welche folgende Resultate ergab:

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 16.210°.

Angewandt: 1.057 g Substanz in 101.6 g Eisessig.

Gefunden:

Erstarrungspunkt der Lösung	Depression	Depression auf 1 g Substanz in 100 g Eisessig.	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{12}H_9N_3$
15.975	0.235	0.225	173	
15.985	0.225	0.216	180	195
15.970	0.230	0.221	177	
			Im Mittel: 177	

Der Substanz kommt demnach das dreifache Moleculargewicht, nämlich $C_{12}H_9N_3$ zu.

Was die Eigenschaften dieser Substanz anbelangt, so löst sie sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, wird jedoch am besten aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 109°. Bei höherer Temperatur destillirt sie ohne Zersetzung. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und höchst beständig; Säurechloride und salpetrige Säure wirken auf dieselbe nicht ein, so dass also keine Amidogruppe vorhanden ist. Weder in Säuren noch in Alkalien ist sie

löslich. Auch bei der Destillation über Zinkstaub blieb die Substanz unverändert, so dass auf diesem Wege kein Anhaltspunkt für die Constitution derselben gewonnen werden konnte. Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor lieferte ebenfalls kein entscheidendes Resultat, da hierbei nur Anilin als Zersetzungsproduct aufgefunden werden konnte. Wohl aber führte die in letzter Zeit so häufig mit Erfolg angewandte Reductionsmethode mit Natrium und Alkohol zum Ziel.

0.5 g der Substanz wurden in 20 g Alkohol gelöst und hierzu allmählich 4 g Natrium hinzugefügt. Schon beim Eintragen des ersten Stückchens Natrium färbt sich die anfangs farblose Lösung gelbroth, bis sie schliesslich eine tief braunrothe Färbung annimmt. Nachdem dann der Alkohol verdunstet, wurde der rothbraune Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Verdunsten den nicht reducirten Antheil der angewandten Substanz. Die saure Lösung wurde dann alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt, wobei ein farbloses Oel überdestillirte, welches durch seine Farbenreactionen sowie durch sein Tribromderivat als Anilin erkannt wurde. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Theil enthielt eine Base, die sich als *o*-Phenylendiamin erwies. Dieselbe lieferte mit Phenanthrenchinon das für *o*-Phenylendiamin charakteristische Chinoxalin und durch Einwirkung von Eisenchlorid das von Griess entdeckte und von Wiesinger (Ann. Chem. Pharm. 224, 353) näher beschriebene, in rubinrothen Nadeln krystallisirende Reactionsproduct, dessen Identität durch directe Vergleichung mit einem von Hrn. Dr. Wiesinger dargestellten und von ihm uns gütigst überlassenen Präparate festgestellt werden konnte. Es folgt daraus, dass in der Substanz die Gruppe $o\text{-C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array}\right\rangle$ vorkommen muss; es bleibt dann noch ein Rest $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}$ übrig und hieraus ergibt sich dann die folgende Constitutionsformel:



Die Substanz gehört demnach zu der Klasse der von Zincke durch Oxydation von *o*-Amidoazokörpern erhaltenen Azimide, und in der That zeigte eine Vergleichung beider, dass sie in ihrem Aussehen, ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdampf und in ihrer grossen Beständigkeit einander sehr nahe verwandt sind. Der Versuch, diesen einfachsten aromatischen Vertreter der Azimide aus dem von Zincke durch Oxydation von *o*-Amidoazotoluol erhaltenen Azimide durch Oxydation und darauf folgende Abspaltung von Kohlensäure darzustellen, ist bis zur Zeit erfolglos geblieben.

Das Vorkommen dieses Azimides zeigt uns an, dass das Diazoamidobenzol sich nicht nur zu *p*-Amidoazobenzol umlagert,

sondern dass dabei in allerdings nur geringer Menge auch *o*-Amidoazobenzol entsteht, welches jedoch sofort zu dem Azimide oxydirt wird.

Nitrirung des Azimides.

Ehe wir die Moleculargrösse desselben durch die oben beschriebene Bestimmung nach der Raoult'schen Methode aufgefunden hatten, versuchten wir dieselbe durch die Ermittlung der Zusammensetzung eines möglichst einfachen Nitroderivates festzustellen. Wir trugen zu diesem Zwecke 2 g der Substanz in ca. 10 ccm concentrirte Salpetersäure unter schwachem Erwärmen ein und gossen die Lösung in kaltes Wasser. Es schied sich dabei ein schwach gelb gefärbter flockiger Niederschlag ab, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig in Form von weissen Krystallnadeln erhalten wurde. Die Analyse ergab:

0.1300 g gaben bei 20.5° und 741 mm Barom. 27.4 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{12}H_8N_3(NO_2)$	Gefunden
N 23.34	23.41 pCt.

Also auch dieser Körper bestätigt die oben auf andere Weise ermittelte Moleculargrösse. Dieses Nitroderivat schmilzt bei 275° und löst sich ziemlich leicht in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Eisessig. Ausser diesem Producte entstehen bei der Nitrirung in geringer Menge noch mehrere andere, welche jedoch nicht näher untersucht wurden.

Wie oben erwähnt, entsteht bei der Darstellung von Amidoazobenzol neben dem eben beschriebenen noch ein zweites Product, welches durch seine Unlöslichkeit in Eisessig von jenem leicht getrennt werden kann. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ebenfalls vollkommen unlöslich, nur in Wasser löst es sich in sehr geringer Menge und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen Nadeln, welche beim Erhitzen nicht schmelzen, sich wohl aber zersetzen. Bei der Prüfung auf die elementaren Bestandtheile desselben zeigte sich, dass dasselbe Schwefel enthielt und es wurde dadurch der Gedanke nahe gelegt, dass es ein schwefelsaures Salz sei. In der That wurde dasselbe auch leicht durch Alkalien gespalten und wir erhielten so eine Base, die aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättern vom Schmelzpunkte 50° krystallisirte. Die Analyse ergab:

0.1994 g gaben 0.6233 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.

0.2086 g » bei 17° C. und 735 mm Barom. 15.8 mm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N$
C	85.25	85.21 pCt.
H	6.71	6.57 »
N	8.49	8.22 »

Der Analyse nach konnte dasselbe demnach Diphenylamin oder Amidodiphenyl sein. Dass es das Letztere vorstellte ergab sich daraus, dass es 1) nicht die Reactionen und Eigenschaften des Diphenylamins zeigte und dass 2) bei der Diazotirung Diphenyl vom Schmelzpunkte 70.5° erhalten wurde.

Ein weiterer Beleg hierfür wurde noch dadurch erbracht, dass wir durch Einwirkung von Acetylchlorid ein Acetylderivat erhielten, welches mit dem des Para-Amidodiphenyls identisch war, wodurch zugleich die Constitution desselben festgestellt war. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in Nadelchen, welche den für das *p*-Acetamidodiphenyl angegebenen Schmelzpunkt 167° zeigten. Die Analyse ergab: 0.1577 g gaben bei 10° C. und 747 mm Barom. 9 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OC \cdot CH_3$	
N 6.64	6.73 pCt.

Dass die in dem Rohproduct enthaltene Substanz wirklich das Sulfat des Amidodiphenyls war, wiesen wir dadurch nach, dass wir das aus Wasser umkrystallisirte Product mit Ammoniak zersetzten, die freie Base mit Aether ausschüttelten und die wässerige Flüssigkeit zur Verjagung des Ammoniaks zur Trockne dampften. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand zeigte alle Reactionen eines Sulfates. Die Entstehung dieses Salzes erklärt sich daraus, dass zum Lösen des Anilins eine rohe Salzsäure, die mehrere Procente Schwefelsäure enthält, angewandt wird. Da das Sulfat bedeutend schwerer löslich als das salzsaure Salz ist, so scheidet sich jenes zu Folge des bekannten chemischen Gesetzes unlöslich ab.

Zum Schluss haben wir noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld unseren besten Dank für die freundliche Uebersendung des Materials auszusprechen.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

291. M. Gläser und W. Kalmann: Analyse des Roncegno-Wassers.

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Besitzer des Bades Roncegno in Südtirol, Frat. Dr. Waiz, haben uns mit der neuerlichen Untersuchung des Heilwassers aus dem Berge Tesobo betraut. Die erste Analyse dieses Wassers wurde im Jahre 1858 von Prof. Dr. Manetti ausgeführt¹⁾, und haben sich

¹⁾ Raspe, Heilquellen-Analysen pag. 393.