

ginnende, bei 128.5° völlige Durchsichtigkeit. Beim Erhitzen der nicht geschmolzen gewesenen Säure im Haarröhrchen tritt erst bei 130.5 — 131.5° vollständige Schmelzung ein. Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren der Säure aus Alkohol erhielt ich keine anderen Zahlen.

Ich halte die Piccard'sche Methode, namentlich bei Anwendung eines Quecksilbertropfens als Absperrflüssigkeit, für die zuverlässigste, weil bei verschiedenen Bestimmungen Werthe gefunden werden, welche kaum um 0.5° von einander abweichen. Alle Bestimmungen wurden im Schwefelsäurebade bei möglichst allmählicher Temperaturänderung mit den neuen Geissler'schen Thermometern mehrmals ausgeführt.

Der Erstarrungspunkt stimmt mit dem von Saytzeff für die Dioxystearinsäure angegebenen (119 — 122°) überein, nicht so der Schmelzpunkt, für welchen er den Werth 136.5° ohne Angabe der Bestimmungsweise namhaft macht. Die Ursache dieser Abweichung vermag ich nicht anzugeben, aber ein Unterschied von 16° zwischen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt scheint mir bei einem einheitlichen Stoffe unwahrscheinlich. Abgesehen davon lassen aber die angeführten Versuchsergebnisse keinen Zweifel, dass die zuerst von mir aus Rindstalg dargestellte Säure von der vermeintlichen Formel $C_{26}H_{52}O_6$ mit der von Saytzeff aus Oelsäure erhaltenen Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$ identisch ist.

Brünn, 9. März 1889.

Laboratorium der deutschen Staatsgewerbeschule.

132. Otto Fischer und Leonhard Wacker: Ueber die Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin. II.

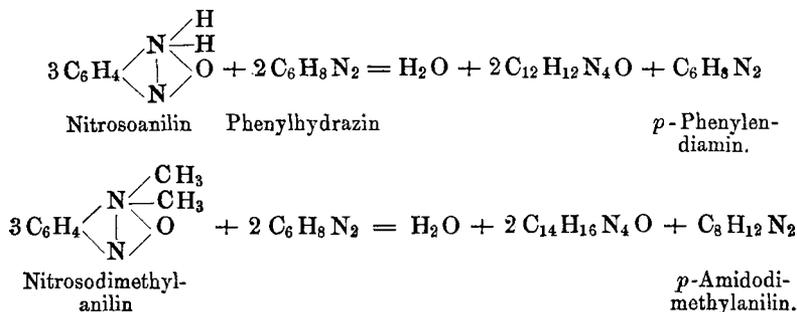
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. März.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand wurden eingehend die eigenthümlichen Reactionen geschildert, welche bei der Einwirkung von Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin, Nitrosodiphenylamin und Nitrosophenol auf Phenylhydrazin in neutraler und saurer Lösung eintreten.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 685.

In saurer (besonders essigsaurer) Lösung reagiren die Nitrosobasen mit Phenylhydrazin im Sinne der folgenden Gleichung:



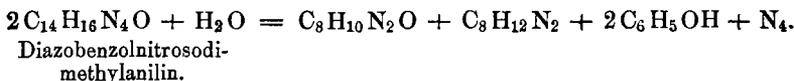
Die entstandenen Substanzen zeigten das Verhalten von Diazokörpern, weshalb sie als Diazobenzolnitrosoanilin und Diazobenzolnitrosodimethylanilin bezeichnet wurde.

Sie zersetzen sich, wie damals angegeben, mit verdünnten wässrigen Mineralsäuren gekocht unter Stickstoffentwicklung in Phenol und die Nitrosobasen, von denen man ausgegangen war. In neuerer Zeit haben wir diesen Process genauer studirt und ausser den obigen Substanzen auch die entsprechenden Diamine, *p*-Phenylendiamin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin, nachgewiesen. Die Trennung der einzelnen Substanzen geschah in folgender Weise.

1 Theil Diazobenzolnitrosodimethylanilin wurde mit 3 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 7—8 Theilen Wasser auf 100° erwärmt. Dabei tritt eine ziemlich heftige Stickstoffentwicklung ein und der Körper geht mit brauner Farbe in Lösung. Die noch warme Lösung wurde von etwas braunem Harz filtrirt und dann nach dem Erkalten ausgeäthert. Der Aether nimmt unreines Phenol auf, welches durch Destillation im Wasserdampfströme gereinigt wurde.

Macht man die ausgeätherte Mutterlauge alkalisch, so entzieht jetzt Aether der Lösung Nitrosodimethylanilin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin. Von diesen Substanzen liess sich das erstere ohne weiteres durch Krystallisation rein darstellen. Will man jedoch das Diamin rein gewinnen, so ist es zweckmässig, die alkalische Flüssigkeit zu kochen, dabei entsteht bekanntlich aus Nitrosodimethylanilin Nitrosophenol und Dimethylamin, während das Dimethyl-*p*-phenylendiamin nicht verändert wird und nun der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Nitrosophenolnatrium bleibt in der Mutterlauge.

Man kann demnach den Process folgendermassen deuten:



Macht man sich nun ein Bild von der Constitution der fraglichen eigenthümlichen Substanzen, so kommen hauptsächlich 2 Formeln in Betracht:



Die zweite Formel kann nicht die richtige sein, da die Nitrosobasen mit Phenylmethylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ ebenfalls solche Substanzen geben. Formel I drückt dagegen alle bisher bekannten Bildungs- und Umsetzungsprocesse genügend aus.

Nitrosoanilin und Phenylmethylhydrazin. Salzsaures Nitrosoanilin wird in wässriger Lösung unter guter Kühlung mit so viel essigsauerm Phenylmethylhydrazin versetzt, bis die braune Flüssigkeit hellgelb wird. Es scheidet sich dann alsbald ein canariengelber voluminöser Niederschlag ab, den man mit Wasser gut auswäscht und aus Alkohol krystallisirt. Man erhält feine gelbe Nadeln, die bei 151° schmelzen und bei erhöhter Temperatur verpuffen.

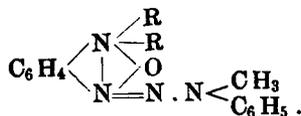
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$
C	64.1	63.9 pCt.
H	6.0	5.78 »
N	23.3	23.1 »

Die Substanz zeigt gegen Mineralsäuren ein analoges Verhalten wie die früher beschriebenen Verbindungen. Gegen verdünnte Essigsäure ist sie wie alle andern Diazobenzolnitrosobasen sehr beständig, während kochender Eisessig den Mineralsäuren analog wirkt. Sie unterscheidet sich vom Diazobenzolnitrosoanilin und Diazobenzolnitrosodimethylanilin durch ihre Beständigkeit gegen Chloroform. Während diese Verbindungen Chloroform in der Wärme äusserst lebhaft angreifen, wie schon früher mitgetheilt wurde, sind die aus Phenylmethylhydrazin und Nitrosobasen entstehenden Verbindungen von keiner Einwirkung auf siedendes Chloroform.

Nitrosodimethylanilin und Phenylmethylhydrazin geben, in derselben Weise behandelt, eine prächtige gelbe Verbindung, welche aus Alkohol in derben, glänzenden Prismen anschießt und bei 141° schmilzt. Bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich auch diese Substanz stürmisch.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$
C	66.67	66.6 pCt.
H	6.6	6.03 »
N	21.0	20.7 »

Im Sinne der oben unter I angegebenen Formel ist die Constitution dieser Körper die folgende:



193. Eug. Bamberger und F. Bordt:

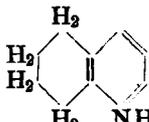
Weitere Beiträge zur Kenntniss des α -Tetrahydronaphtylamins¹⁾.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

[VI. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

(Eingegangen am 11. März.)

Als Resultat früher mitgetheilte Untersuchungen²⁾ ergab sich, dass α -Naphtylamin keine wesentliche Aenderung seiner Eigenschaften erfährt, wenn durch Eintritt von Wasserstoff zwei Paare derjenigen doppelten Bindungen gelöst werden, welche die Kohlenstoffatome des nichtsubstituirtten Benzolkerns verbinden, mit andern Worten, dass

α -Tetrahydronaphtylamin  seinem Verhalten nach noch

der aromatischen Reihe angehört. Im Nachfolgenden wird gezeigt, dass diese Erhaltung des Typus sich auch auf die Derivate der hydrirten Base, soweit wir dieselben gelernt haben, erstreckt, dass jedes einzelne genau seiner um vier Wasserstoffatome ärmeren Muttersubstanz entspricht und die Unterschiede der hydrirten und der nichthydrirten Körper der α -Reihe vorzugsweise in physikalischen Eigenschaften zur Erscheinung kommen.

α -Tetrahydronaphtylamin vereinigt sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, deren Nüance sich von derjenigen der analogen, mit α -Naphtylamin bereiteten Azokörper in bestimmter, unten näher zu

¹⁾ Der grösste Theil der hier beschriebenen Versuche ist (nebst anderen) in ausführlicher Weise in der Inaugural-Dissertation von Fritz Bordt (München 1888) niedergelegt.

²⁾ Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1786, 1892.