

Natürlich werden durch die auftretenden Zersetzungsproducte die Gefrierpunkte wesentlich beeinflusst. Von den verschiedenen, von mir erhaltenen Versuchsreihen gebe ich nur eine, bei der es mir gelungen war, die Zersetzung fast ganz zu vermeiden.

Gramm Substanz in 100 Theilen Wasser	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
1.868	0.435	69.9
5.756	1.383	79.1

Bei allen Versuchen, bei denen starke Färbung der Lösung eintrat, erhielt ich etwas niedrigere Werthe.

Die einfachste Erklärung der von mir gemachten Beobachtung, dass die in viel Wasser gelösten Diazosalze eine doppelte so grosse Gefrierpunktserniedrigung zeigen, als ihrem Moleculargewicht entspricht, scheint mir die zu sein, dass diese Körper unter diesen Umständen ebenso in Ionen gespalten sind, wie nach der Annahme von Arrhenius andere Salze und Elektrolyte überhaupt. Diazobenzolchlorid z. B. wäre danach in einer wässerigen Lösung als $C_6H_5 \cdot N_2-$ und Cl enthalten, *m*-Nitrodiazobenzolnitrat als $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2-$ und NO_3 . Ich hoffe, durch Bestimmung des Leitungsvermögens von Diazolösungen bald neue Belege für die Richtigkeit dieser Ansicht bringen zu können.

Die Anwendung der hier dargelegten Anschauung über die Constitution der Diazolösungen zur Erklärung ihrer Reactionen werde ich darlegen, wenn einige in dieses Gebiet schlagende Untersuchungen, die mich und meine Schüler gegenwärtig beschäftigen, vollendet sind.

Zürich. Chem.-analytisches Laboratorium des Polytechnicums.

536. Robert Hirsch: Ueber *o*-Methylbenzidin.

(Eingegangen am 10. November.)

Der ungeahnte Aufschwung, welchen die Industrie der sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe in kurzer Zeit genommen, hat mit einem Schlage das *o*-Tolidin aus einem selten und nur schwierig dargestellten Laboratoriumspräparat zu einem technischen Product gemacht, welches in mehreren 100 000 Kilogrammen jährlich gewonnen wird. Die Beobachtung, dass die aus Benzidin und Tolidin dargestellten Farbstoffe grössere und wesentlichere Unterschiede zeigen als etwa die aus Anilin und Toluidin gewonnenen, führte zu zahl-

reichen Versuchen, andere Substitutionsproducte des Benzidins, oder Analoge desselben, in den Dienst der Industrie zu ziehen; indessen ist nur von drei Basen, dem Mono- und Dimethoxybenzidin und dem Diamidostilben, bekannt, dass sie industrielle Verwendung in grösserem Maassstabe gefunden haben.

Insbesondere war das nächste Homologe des Benzidins eine Base, deren technische Brauchbarkeit durch die Erfahrungen am Benzidin selbst und am Tolidin a priori gesichert schien, sobald es gelang, dieselbe technisch darzustellen. Als geeigneter Weg hierzu bot sich die Reduction eines Gemisches von Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol, und dieser Weg ist thatsächlich von mehreren Forschern eingeschlagen worden, wurde aber aufgegeben, da die Analyse des erhaltenen Productes nur ein Gemenge von Benzidin und Tolidin, resp. deren Vorstufen aufwies.

Seit Anfang 1889 hatte ich gleichfalls diese Reaction untersucht und war zu günstigen Resultaten gekommen, als ich fand, dass die Eigenschaften des erwarteten Methylbenzidins nicht zwischen denen des niederen und höheren Homologen lagen. Darstellung und Trennung der erhaltenen Producte wurde am 23. Juli zum Patente angemeldet, und am 25. August 1890 ein Patent auf letztere ertheilt. (D. R.-P. 54112.)

Zum Zwecke der Darstellung des Methylbenzidins wird eine Lösung von Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol in etwa der fünffachen Menge Alkohol, unter Zusatz von wenig Natron (etwa 10 pCt. vom Gewicht der Nitrokörper), mit überschüssigem Zinkstaub in der Wärme reducirt. Ich habe fast sämmtliche Versuche mit molecularen Mengen Nitrobenzol und Nitrotoluol angestellt; ich halte es aber für sehr viel zweckmässiger, einen sehr grossen Ueberschuss der einen Verbindung, hier zumal des Nitrotoluols, zur Anwendung zu bringen, etwa im Verhältniss 1:4. Freilich ist die Menge gebildeten Methylbenzidins, im Verhältniss zur Gesamtmenge der verbrauchten Nitroverbindungen, erheblich geringer. Dafür wird aber Benzidin, dessen Trennung von Methylbenzidin schwierig ist, so gut wie garnicht gebildet.

Wenn nach mehrstündigem Kochen die Reaction ihr Ende erreicht hat und die Farbe der Lösung und des ausgeschiedenen Breis eine rein graue oder hellgelbe geworden ist, wird zunächst unter Wasserzusatze der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird abgekühlt und vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt; mit dem Zusatz von Salzsäure wird fortgeföhren, bis sich auch das gebildete Zinkhydroxyd gelöst hat. Sobald indess eine abfiltrirte Probe die Anwesenheit gelöster Base dadurch verräth, dass sie mit einer Lösung von essigsäurem Natron einen Niederschlag oder auch nur eine Trübung giebt, wird filtrirt. Der Rückstand besteht nun wesentlich aus Hydrazobenzol

und dessen Homologen und wird durch Auflösen in wärmer verdünnter Salzsäure in Benzidin, bezw. dessen Homologen übergeführt. Die Lösung wird filtrirt, die überschüssige Säure abgestumpft, die erhaltenen Basen werden durch Zusatz von Natriumsulfat gefällt und die Sulfate durch Kochen mit Natriumcarbonat in die freien Basen verwandelt.

Die nun erfolgende Trennung der drei erhaltenen Basen gründet sich auf deren verschiedene Löslichkeit in heissem Wasser (bei 98°) und in kaltem Wasser. Durch Titiren mit Nitrit wurde zunächst bestimmt, dass eine beim Siedepunkt gesättigte und filtrirte Lösung enthielt:

Benzidin . . .	10.5 g im Liter
<i>o</i> -Tolidin . . .	3.3 g » »

Werden Mischungen von Benzidin und Tolidin aufgelöst, so beträgt die Gesamtmenge gelöster Base 11—13 g im Liter, indess wird nie soviel Tolidin aufgelöst, als wenn diese Base rein zur Anwendung kommt.

Wenn die Lösungen auf 20° abgekühlt, einige Stunden auf dieser Temperatur erhalten und filtrirt werden, so zeigt sich, dass im Liter Wasser von 20°:

Benzidin	0.4 g
Tolidin	0.14 g

enthalten sind.

Als nun das bei obigem Versuch erhaltene Basengemenge mehrmals jedesmal mit dem 50fachen Gewicht Wassers ausgekocht wurde, zeigte sich, dass die Quantität des gelösten abnahm und dass der Rückstand der dritten Auskochung aus reinem *o*-Tolidin bestand. Als ferner die erkalteten Lösungen auf ihren Gehalt an Base geprüft wurden, fand ich in einem Liter der ersten Auskochung 1.5 g, mithin fast das Vierfache des für Benzidin gefundenen.

Die Auskochungen der ausgeschiedenen Base wurden nun so lange wiederholt, bis die erkaltete Lösung nicht wesentlich mehr als die beim Benzidin gefundene Menge Base enthielt. Dann wurden die vereinigten Lösungen (in einem Laboratoriumsversuch mit 500 g Nitrobenzol und Nitrotoluol 120 L!) durch sehr vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt (ein Ueberschuss von Säure ist schädlich, da das Methylbenzidinsulfat darin leichter löslich ist als in Wasser), die abfiltrirte Ausscheidung wieder in die Base verwandelt und diese fünf Mal mit dem 20fachen Gewicht Wasser ausgekocht.

Die Ausscheidungen der ersten und zweiten Krystallisation waren einheitlich und änderten durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt nicht. Die Ausscheidung der dritten Auskochung enthielt wenig, die der vierten und fünften Krystallisation ziemlich viel Benzidin.

Durch Diazotiren und durch Analyse des Sulfats wurde gefunden, dass, soweit die Analyse überhaupt darüber Aufschluss geben konnte, die Krystallisation der ersten und zweiten Auskochung reines *o*-Methylbenzidin war.

1.0 g Base verbraucht 0.71 g Nitrit; berechnet 0.697 g.

Reines Methylbenzidin krystallisirt aus Wasser in schimmernden Blättern. Unter Wasser schmelzen dieselben schon bei ca. 90° zu einem gelben Oel, welches bei 82° wieder fest wird. Unter Wasser schmilzt Benzidin dagegen erst unmittelbar vor dem Sieden und erstarrt bei 95°. Im Haarröhrchen schmilzt Methylbenzidin bei 115°, Benzidin bei 123°, Tolidin bei 126.5°; den Schmelzpunkt der letzteren Base fand Petrieff und Schultz zwar übereinstimmend bei 112°, ich glaube aber, dass hier ein Irrthum vorliegt.

Zur weiteren Charakterisirung wurden noch die Acetverbindungen (durch Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid) und die Benzylidenverbindungen (durch Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd) dargestellt. Die folgende kleine Tabelle giebt einige charakterisirende Eigenschaften derselben:

	Benzidin	Methylbenzidin	Tolidin
Diacetylverbindung: Schmelzpunkt . .	317°	310°	306°
» löslich in Theilen Eisessig	12	6	6
Benzylidenverbindung: Schmelzpunkt .	227°	217°	149°
» krystallisirt aus Alkohol in . .	wolkigen Flocken	gelben schimmernden Blättchen	langen Nadeln

Wenige Wochen, ehe obige Arbeit beendet war, wurde ein ursprünglich von der Firma Geigy in Basel eingereichtes, dann auf die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld übertragenes Patent aufgelegt, nach welchem die Darstellung von *o*-Methylbenzidin, welches dort weniger bezeichnend Diamidophenyltolyl genannt wird, in der Weise geschieht, dass durch Kochen von Nitrobenzol, Orthotolidin und Natron zunächst Methylazo- und -azoxybenzol dargestellt, dieses zur Hydrazoverbindung reducirt und mit Salzsäure umgelagert wird. Ich habe die Reaction nur einmal versucht und keineswegs eine einheitliche Substanz erhalten können. Die nach diesem Verfahren erhaltene Base

liess sich in Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin zerlegen. Ich hoffe indess, dass meine Zeilen Veranlassung für den Erfinder dieser interessanten Reaction sein werden, seine Erfahrungen über dieselbe und die daraus hervorgehenden Producte zu veröffentlichen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

537. Ernst Stuffer: Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen.

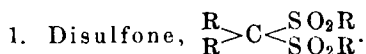
(Eingegangen am 10. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde gezeigt, dass es nicht wenige Sulfone giebt, welche, in scharfem Gegensatz zu den am längsten bekannten Sulfonen, durch Alkalien verseift werden.

Otto und Damköhler²⁾ haben eine partielle Verseifbarkeit zuerst bei dem Aethylendiphenylsulfon kennen gelehrt. In neuerer Zeit sind im hiesigen Laboratorium leicht verseifbare Mono- und Disulfone (loc. cit.) dargestellt worden. Bei der Verseifung dieser Sulfone wird in allen Fällen Sulfinsäure abgespalten. Diese Körper verhalten sich somit wie Sulfinsäureester, stimmen aber nach Bildung und allen übrigen Eigenschaften mit den nicht verseifbaren Sulfonen überein.

Um einerseits zu ermitteln, ob die verseifbaren und die nicht verseifbaren Sulfone in der That als Körper von derselben Constitution anzusehen sind, und um andererseits Gesetzmässigkeiten aufzufinden, von welchen die Verseifbarkeit abhängig ist, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann eine grössere Zahl von Sulfonen von verschiedenartiger Constitution dargestellt und ihr Verhalten gegen Alkalien geprüft.

I. Verhalten der Disulfone.



In seiner ersten Mittheilung über Körper dieser Constitution, von welchen das später als »Sulfonal« bezeichnete Diäthylsulfondimethylmethan genauer untersucht wurde, erwähnt Baumann³⁾, dass es zu den beständigsten organischen Verbindungen gehöre, die überhaupt

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1408.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 30 [2], 171 und 321.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2806.