

Man findet aber in den Blättern und Samen des *Pangium* einen sehr stark reducirenden Stoff, der Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte vollständig reducirt, dessen wässerige Lösung an der Luft dunkelt, und obwohl es nicht gelang, eine krystallinische Verbindung mit Phenylhydrazin darzustellen, nach seinem ganzen Verhalten wohl als ein zuckerartiger Körper zu betrachten ist. Wahrscheinlich geht die Blausäure mit diesem Körper eine sehr lose Verbindung ein. Mit dem Dunkelwerden der anfangs weissen Samenkerne verschwindet allmählich auch die Blausäure. Man achtet beim Genuss der Samen genau darauf, dass deren Farbe ganz dunkel geworden ist.

Im Anschluss an diese Untersuchung habe ich auch das Geschlecht *Hydnocarpus* auf Cyanwasserstoff untersucht. Es steht in der Nähe des *Pangium* (beide gehören zur Familie der Bixineae, Unterabtheilung Pangieae) und zählt unter seinen Arten manche bekannte Giftpflanze. Auch hier ist Blausäure der einzig giftige Bestandtheil. Ich fand sie in *Hydnocarpus imbricus* Vahl (= *venenatus*-Gärtn.), dessen Name schon den üblen Ruf, worin er steht, bekundet, und auch in *H. alpinus* Wight.

Die fetten Oele einiger *Hydnocarpus*-Arten werden bei Hautkrankheiten äusserlich benutzt, was vielleicht auf die stark anti-septische Wirkung des Cyanwasserstoffs zurückzuführen ist.

585. Karl Heumann und Rob. Paganini: Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Oxyazobenzol.

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

Im Jahre 1870 liessen Aug. Kekulé und C. Hidegh¹⁾ Phosphorpentachlorid auf Oxyazobenzol einwirken und erwarteten, dass die Hydroxylgruppe dieses Körpers durch Chlor ersetzt werde. Das erhaltene Product, ein bald erstarrendes rothbraunes Oel, lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol lange orangegelbe Nadeln, erwies sich aber frei von Chlor. Die Analysen führten zu der Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$ und die genannten Chemiker glaubten den neuen Körper als ein Oxyazoxybenzol, $C_6H_5N \text{---} N C_6H_4 \cdot OH$ auffassen zu sollen. Da



sich die Bildung einer derartigen Verbindung aus Oxyazobenzol und

¹⁾ Diese Berichte III, 235.

Phosphorpentachlorid nicht einfach erklären liess, so vermutheten sie die Existenz eines Zwischenproductes, welches weiterhin zur Entstehung jenes sauerstoffreicheren Körpers Veranlassung geben könnte.

Die nämliche Reaction führten 10 Jahre später Wallach und Belli¹⁾ aus und benutzten das Reactionsproduct zur Identificirung des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Oxyazobenzols.

Im folgenden Jahr stellten Wallach und Kiepenheuer²⁾ das sogen. Oxyazobenzol von Neuem dar und bestätigten durch die Analyse die von Kekulé und Hidegh aufgestellte Formel: $C_{12}H_{10}N_2O_2$. Sie betrachteten ihre Beobachtung, dass der Körper in alkoholischer Lösung durch Natrium in Oxyazobenzol zurückverwandelt wird, zwar als eine starke Stütze für die oben erwähnte Constitution des sogen. Oxyazobenzols, betonten aber zugleich, dass die Unlöslichkeit desselben in Alkalien und die Nichtbildung einer Acetverbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in jenem Körper unwahrscheinlich machen. Die genannten Chemiker vermutheten bei der Reaction zwischen Oxyazobenzol und Phosphorpentachlorid die Bildung eines phosphorhaltigen Zwischenproductes, welches erst beim Behandeln mit Wasser die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2O_2$ liefere und stellten weitere Versuche in Aussicht. Indess sind keine Mittheilungen erfolgt.

Die von Kekulé und Hidegh aufgestellte Constitutionsformel schien uns durch die von Wallach und Kiepenheuer geäusserten Gegengründe unhaltbar geworden und da wir hofften vielleicht zu einer neuen anhydridartigen Klasse von Azokörpern zu gelangen, so untersuchten wir das Verhalten des Oxyazobenzols zu Phosphorpentachlorid ebenfalls.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei Anwendung des rohen, durch Combination von Diazobenzolchlorid mit Phenol erhaltenen pulverigen Oxyazobenzols die Reaction mit Phosphorchlorid sehr heftig erfolgt und schwarze harzige, schwer zu reinigende Producte liefert, wurde reines krystallinisches Oxyazobenzol zu den Versuchen verwendet, wie solches durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung des Rohproductes mit Thierkohle und Unkrystallisiren des durch Säure ausgefällten Körpers aus Alkohol erhalten wird.

Gleiche Theile Oxyazobenzol und Phosphorpentachlorid wurden fein pulverisirt in einem Kolben auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte und eine herausgenommene Probe des Productes mit verdünnter Natronlauge nicht mehr durch starke Gelbfärbung die Anwesenheit von unverändertem Oxy-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 526.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2617.

azobenzol anzeigte. Hierauf wurde die schliesslich schön orangeroth gewordene Reactionsmasse nach dem Erkalten in Wasser eingerührt, wobei etwa vorhandenes Phosphoroxychlorid sich zersetzte und die Masse zu einem hellgelben Pulver zerfiel.

Die Behandlung des ausgewaschenen und getrockneten Productes mit heissem Alkohol zeigte sofort, dass zwei verschiedenen lösliche Körper entstanden waren. Der schwerlösliche Bestandtheil war das sogen. Oxyazoxybenzol vom Schmp. 148°; der leichtlösliche erwies sich chlorhaltig.

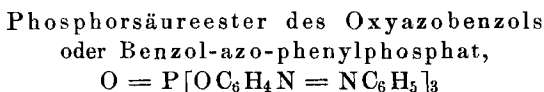
Die Eigenschaften des ersteren fanden wir ganz wie es von Kekulé und Hidegh, sowie von Wallach und seinen Mitarbeitern angegeben war. Als zur Krystallisation geeignetes Lösungsmittel erwies sich Aceton, woraus der Körper in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 148° erhalten wird. Auch die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes ergab Zahlen, welche von denjenigen der früheren Beobachter nicht wesentlich verschieden waren.

Zur Aufklärung der Natur des Körpers wurden nun einige Reactionen ausgeführt. Alkoholisches Schwefelammonium erzeugte einen weissen, aus keinem Lösungsmittel krystallisirbaren Hydrokörper, welcher beim Verdunsten seiner Acetonlösung an der Luft wieder in die ursprüngliche Verbindung überging. Zinkstaub und Alkohol wirkten allein nicht, selbst bei längerem Kochen; wurde aber Kali zugesetzt, so entstand sofort eine intensive Rothgelbfärbung, welche bald unter Bildung einer wasserklaren Lösung verschwand.

Die Ursache dieser Gelbfärbung zu ermitteln schien von Wichtigkeit und in der That ergab sich, dass die rothgelbe Flüssigkeit eine alkalische Lösung von Oxyazobenzol war, denn nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade und Zusetzen von Wasser und verdünnter Säure schied sich Oxyazobenzol aus, welches durch seine Reactionen und den Schmp. 152° identificirt wurde.

Ganz analog gab auch, wie Wallach und Kiepenheuer schon beobachtet haben, die alkoholische Lösung des sogen. Oxyazoxybenzols mit Natrium resp. Natriumamalgam ebenfalls Oxyazobenzol, während aber die letztgenannten Chemiker dies als einen Reducionsvorgang ansahen, müssen wir es einfach als eine durch das alkoholische Natron resp. Kali bewirkte Verseifung bezeichnen.

Wir fanden nämlich, dass der prächtig krystallisirte, dem Aeusseren nach den Azo- oder Azoxykohlenwasserstoffen sehr ähnlich sehende Körper Phosphor enthält und als ein



anzusehen ist.

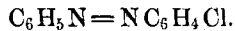
	Gefunden			Berechnet für C ₃₆ H ₂₇ N ₆ O ₄ P	Kekulé und Hiddegh	Wallach und Kiepen- heuer				
	I.	II.	III.							
C	67.72	67.27	67.30	67.71	67.7	67.10	67.52	67.08	67.23	pCt.
H	4.13	4.59	4.46	4.23	4.61	4.94	4.96	4.76	4.92	»
N	13.65	—	—	13.14	13.63	13.29	12.90	—	—	»
P	4.85	—	—	4.86	—	—	—	—	—	»

Die Verseifung des Körpers durch alkoholische Kalilauge gelingt äusserst leicht; beim Erwärmen tritt alsbald vollständige Lösung ein und nach dem Abdampfen des Alkohols und Zusatz von verdünnter Säure scheidet sich sofort das Oxyazobenzol als gelber Niederschlag aus.

Das Benzol-azo-Phenylphosphat lässt sich auch durch die lebhaft stattfindende Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Kaliumsalz des Oxyazobenzols erhalten. Es entsteht eine rothgelbe Masse, aus welcher durch Behandeln mit Wasser und Umkrystallisiren der Ester rein zu erhalten ist.

Wie oben erwähnt wurde, fanden wir in dem aus Phosphorpentachlorid und Oxyazobenzol gewonnenen Rohproduct neben dem in Alkohol schwerlöslichen Körper, dem Phosphorsäureester, noch einen in Alkohol leicht löslichen, dessen Auftreten von den früher erwähnten Chemikern nicht erwähnt wurde.

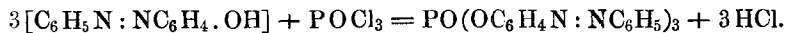
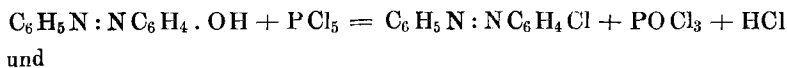
Dieses leicht lösliche Product schied sich aus der alkoholischen Lösung in warzenförmigen Aggregaten aus und musste erst zur Reinigung mehrmals in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt werden. Das so gewonnene Product bildete orangegelb gefärbte, breite Krystallnadeln vom Schmp. 88°. Durch Sublimation wird es äusserst leicht in goldglänzenden Blättern erhalten. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Heumann und Mentha¹⁾ aus *p*-Amidoazobenzol dargestellten *p*-Monochlorazobenzol:



	Chlorbestimmung		Berechnet
	I.	II.	
Cl	16.39	16.21	16.39 pCt.

Aus 100 g Oxyazobenzol erhielten wir etwa 15 g Monochlorazobenzol.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxyazobenzol finden also zwei wesentlich verschiedene Reactionen statt:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 1687.

Analog liefert auch Phenol bekanntlich mit Phosphorchlorid Monochlorbenzol und Triphenylphosphat.

Das beobachtete Verhalten des Oxyazobenzols findet seine Analogieen bei anderen Oxyazokörpern; die von uns beschriebene Reaction ist also eine allgemeine. In einer weiteren Mittheilung sollen hierfür Belege gebracht werden.

Zürich. Techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

586. Th. Poleck: Ueber deutsches und türkisches Rosenöl.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

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

In Folge einer vorläufigen Mittheilung des Hrn. W. Markownikoff »über das Rosenöl« in diesen Berichten, XXIII, 3191, sehe ich mich veranlasst, die bisher erhaltenen Resultate einer chemischen Untersuchung von deutschem und türkischem Rosenöl zu veröffentlichen, mit welcher Hr. Carl Eckart im pharmaceutischen Institut der Universität beschäftigt ist. Die Arbeiten sind seit drei Semestern im Gange, sie werden fortgesetzt und in kürzester Zeit ihren Abschluss finden. Gegenstand der Untersuchung sind deutsches Rosenöl und reinstes, von Stearopten befreites türkisches Rosenöl von Kazanlik, beide von der bewährten Firma Schimmel & Co. in Leipzig geliefert, ersteres in ihrer Fabrik aus deutschen Rosenculturen selbst dargestellt, mit vollster Garantie für dessen Reinheit.

Das erste Destillat des deutschen Rosenöls ging bei 79—81° über und siedete nach wiederholter Rectification bei 79°. Sein ganzes chemisches Verhalten charakterisirte es als Aethylalkohol, von dem ca. 5 pCt. vorhanden waren. Terpene konnten nicht nachgewiesen werden. Hierauf wurde das deutsche Oel von dem Stearopten befreit und bei vermindertem Druck fractionirt. Die Hauptmasse des Oels und, wie es scheint, der einzige höher siedende Bestandtheil geht bei 14 mm Druck und einer Temperatur von 110—120° über. Sein Siedepunkt liegt bei 215°, Gladston fand 216°. In gleicher Weise verhält sich das türkische Oel, beide Elaeoptene sind schwach links drehend, das spec. Gewicht des deutschen ist 0.8837 bei 11° und jenes des türkischen 0.8813 bei 12°.

Die Analysen des flüssigen Antheils beider Oele führten zu der Verbindung $C_{10}H_{18}O$, ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$