

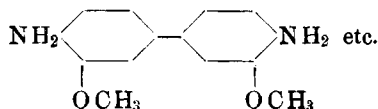
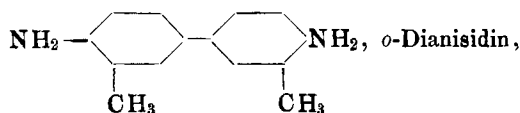
Wir untersuchten ein technisches Xylidin in der Weise, dass wir zunächst mittelst Essigsäure das Metaxyloidin abschieden, das Mutterlaugenproduct nach Sandmeyer in Monobromxyloid überführten, und mit diesem weiter, wie oben beschrieben, verfahren. Es gelang so leicht aus 18 g Xylidin 2.5 g Pentabromäthylbenzol zu isoliren¹⁾.

317. R. Brasch und G. Freyss: Zur Kenntniss der Benzidinfarbstoffe.

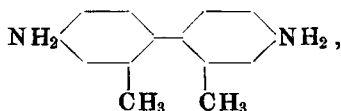
[Mittheilung aus der Chemie-Schule zu Mülhausen i./E.]

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Benzidinbasen, in welchen Wasserstoffatome in Metastellung zur Diphenylbindung durch Alkoholradicale, ätherificirte Hydroxylgruppen oder sonstige Substituenten ersetzt sind, wie *o*-Tolidin,



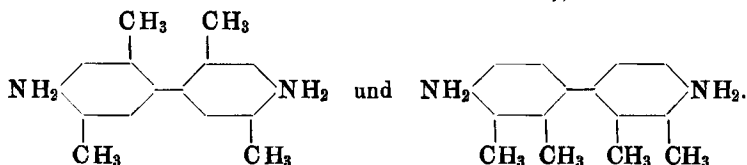
liefern, wie das Benzidin selbst, substantive Baumwollenfarbstoffe, während sich von denjenigen, in denen die Substitution in Orthostellung stattfindet, z. B. *m*-Tolidin,



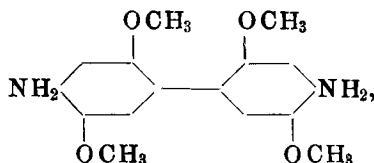
keine Baumwoll-, sondern nur Wollfarbstoffe ableiten. Sind Wasser-

¹⁾ Obige Arbeit wurde im Sommer 1888 ausgeführt. Seit jener Zeit habe ich von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums verschiedene andere Xylole und Xylidine untersuchen lassen. Es wurde immer Aethylbenzol nachgewiesen, aber ein an demselben so reiches Xylol, ist mir nicht wieder vorgekommen. Da Aethylbenzol um einige Grade niedriger als Xylol siedet, würde man durch Fractioniren in grossem Maassstabe jedenfalls Parthien erhalten können, welche dasselbe in reichlicher Menge enthalten würden. (N.)

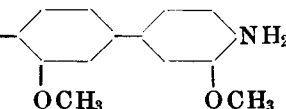
stoffatome in Meta sowohl wie in Ortho durch Alkoholradicale ersetzt, so liefern die Basen schlecht ziehende Farbstoffe ¹⁾, z. B.



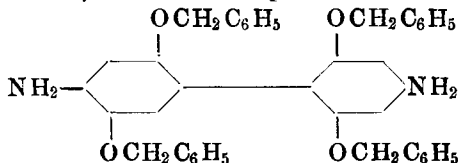
Bei Ersatz zweier derartigen Wasserstoffatome durch Methoxylgruppen wird dagegen die Affinität zur Baumwolle wohl etwas vermindert, aber durchaus nicht aufgehoben. So erhält man nach einem französischen Patente von Tournarse aus der Nietzki'schen Base



mit α -Naphthol- α -sulfosäure einen blauen, dem Benzazurin in seinen Eigenschaften ähnlichen Farbstoff. (Benzazurin entsteht aus diazo-

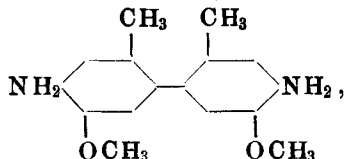
tirtem NH_2 - und α -Naphthol- α -sulfosäure.)

Nach Colson ²⁾ liefert der entsprechende Dibenzyläther



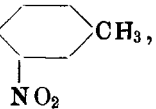
gut ziehende Baumwollfarbstoffe.

In Anbetracht dieser Thatsachen schien es von Interesse, eine Base darzustellen, in welcher Methoxyl in Meta und Methyl in Ortho zur Diphenylbindung enthalten wäre, und zu prüfen, in welcher Weise die Gegenwart dieses letzteren die Affinität zur Faser beeinflussen würde. Eine Base dieser Constitution,



¹⁾ Noelting und Stricker, diese Berichte XXI, 3138.

²⁾ Bull. soc. chim. Paris [2], 1, S. 347 u. 699.

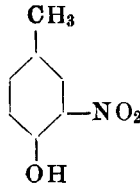
lässt sich aus Metanitroparakresolmethyläther, CH_3O  CH_3 ,

leicht gewinnen.

Das Studium der daraus erhaltenen Azofarbstoffe zeigte, dass die Affinität zur vegetabilischen Faser fast vollständig verschwunden ist.

Metanitroparakresol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{OH})$.

Die Darstellung grösserer Mengen des als Ausgangsmaterial dienenden, mehrmals beschriebenen *m*-Nitro-*p*-kresols



bot anfangs Schwierigkeiten, da die bisher veröffentlichten Methoden keine genügende Ausbeute gaben, doch gelang es schliesslich, vom *p*-Toluidin ausgehend, bei Anwendung des salpetersauren Diazosalzes und Arbeiten in ziemlich concentrirter Lösung 78 pCt. der berechneten Ausbeute zu erhalten.

375 g *p*-Toluidin (1 Mol.) wurden mit 1900 g Wasser und 465 g 52procentiger Salpetersäure (1 Mol.) übergossen, warm gelöst und nach dem Erkalten noch 465 g Salpetersäure (1 Mol.) hinzugefügt. Der erhaltene Krystallbrei wurde unter 0° abgekühlt und eine Lösung von 243 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 500 g Wasser so allmählich zugesetzt, dass die Temperatur nicht über $+10^\circ$ stieg, worauf die erhaltene Lösung noch zwei Stunden sich selbst überlassen blieb.

Da bei der mit gleichzeitiger Nitrirung verbundenen Zersetzung der Diazoverbindung die Reaction leicht äusserst heftig wird, so wurde zuerst ein kleiner Theil obiger Lösung in einem sehr geräumigen, mit gut wirkendem Rückflusskühler versehenen Kolben bis zur vollkommenen Zersetzung erhitzt und dann das Uebrige mittelst Tropftrichter in dem Maasse hinzugefügt, als es die Heftigkeit der Reaction gestattete.

Das gebildete Mononitrokresol wurde durch Destillation mit Wasserdampf von dem Harz und dem stets gebildeten, schwerer flüchtigen Dinitrokresol getrennt, als hellgelbes, schnell erstarrendes Oel erhalten.

375 g Toluidin lieferten 420 g reines Nitrokresol oder 78 pCt. der berechneten Ausbeute.

Körper, welcher dementsprechend als Cyannitrosoessigsäure bezeichnet wird, entsteht durch Oxydation der sogenannten Furazanpropionsäure mit Chamäleon und nachherige Umlagerung der zunächst gebildeten Furazancarbonsäure mittelst Natronlauge. Die von den genannten Autoren für die Cyannitrosoessigsäure angegebenen Eigenschaften zeigen nun eine unverkennbare Uebereinstimmung mit denjenigen der von mir aus Dioximidobernsteinsäure dargestellten Verbindung $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, und zwar sowohl was die Schmelzpunkte, Löslichkeitsverhältnisse, Farbenreactionen u. s. w. der freien Säuren anbetrifft, wie auch hinsichtlich des Aussehens und der Zusammensetzung ihrer sehr charakteristischen Silbersalze. Zwei ganz bestimmte Differenzen waren indess nicht zu verleugnen. Denn während die Wolff'sche Säure ihr Krystallwasser angeblich im Vacuum »bei Zimmertemperatur« entweichen liess, zeigte die meinige unter den gleichen Bedingungen gar keine Gewichtsabnahme, und — was von ungleich grösserer Bedeutung war — während erstere von kochender Kalilauge zu Nitrosomalonsäure verseift wurde, schien letztere gegen das genannte Agens, wie schon oben erwähnt, viel beständiger zu sein. Allein bei der grossen Uebereinstimmung in jeder anderen Hinsicht war die Möglichkeit nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen, dass diese Differenz eine nur scheinbare sein könnte.

Um eine endgültige Entscheidung zu treffen, ob hier ein Fall von Isomerie oder Identität vorliege, habe ich deshalb die von mir erhaltene Säure in grösserer Menge dargestellt und einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Ausserdem erschien es wünschenswerth, die fragliche Verbindung direct mit der Wolff'schen Säure vergleichen zu können, welche letztere daher zu diesem Zwecke unter genauer Einhaltung der von Wolff und Gans gegebenen Vorschriften dargestellt wurde.

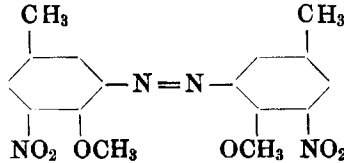
Die Ergebnisse dieser Untersuchung mögen hier in aller Kürze skizzirt werden.

Zur Darstellung der Säure hat sich folgendes Verfahren als zweckmässig bewährt.

Entwässerte und fein gepulverte Dioximidobernsteinsäure¹⁾ — gleichgültig ob $\alpha\alpha$ oder $\beta\beta$ — wird in einem Kolben mit über-schüssigem (etwa 4 Theilen) Acetylchlorid übergossen. Man lässt

¹⁾ Die Dioximidobernsteinsäure braucht zu diesem Zwecke nicht ganz rein zu sein. Das bei der Behandlung von Natriumdioxytartrat mit salzsaurem Hydroxylamin erhaltene Rohproduct, welches nach dem Zusatz von Chloroform zu den vorsichtig eingeengten Aetherauszügen zurückbleibt, ist auch ohne weiteres Umkrystallisiren genügend rein. (Vergl. diese Berichte XXIV, 1223.)

mit Natriumamalgam dargestellte Azokörper stets etwas Nitroazokörper der Constitution:



was seinen Schmelzpunkt bedeutend herabdrückte. Eine Trennung durch Umkrystallisiren war unmöglich. Es erklärte sich so, dass zuerst ein Azokörper erhalten wurde, welcher ziemlich constant schmolz bei 150° und sehr schön krystallisirte, aber Analysenresultate gab, die stets einen Mindergehalt von mehreren Procent Kohlenstoff zeigten.

Da dieser Körper sich wie ein einheitlicher verhielt, wurde eine ganze Reihe Analysen gemacht, die aber stets dasselbe Resultat gaben, aus dem sich nicht wohl eine Formel aufstellen liess.

Das Mittel dieser Resultate war:

66.38 pCt. Kohlenstoff, 6.16 pCt. Wasserstoff, 10.56 pCt. Stickstoff, während für den Azokörper berechnet waren

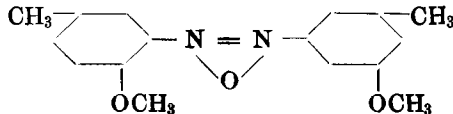
71.12 pCt. Kohlenstoff, 6.68 pCt. Wasserstoff, 10.37 pCt. Stickstoff.

Merkwürdig war dabei, dass durch vierwöchentliches Stehen mit Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung dieser Körper in den wahren Azokörper überging.

Der Grund dieses Verhaltens wurde erst erkannt, als durch Anwendung des Zinnoxidulnatrons als Reductionsmittel der wahre Azokörper vom Schmelzpunkt 178° erhalten wurde. Die Lösung, aus welcher der Azokörper ausfiel, lieferte, mit salpetriger Säure behandelt und mit R-Salz copulirt, Farbstoffe. Dies deutete also auf die Gegenwart einer Amidogruppe.

Durch das Zinnoxidulnatron war also der Nitroazokörper zum Amidoazokörper reducirt worden, welcher offenbar in Wasser löslich war und beim Ausfällen des Azokörpers in den Mutterlaugen blieb, während mit Natriumamalgam die Nitrogruppe erst durch längere Einwirkung des Reductionsmittels in die Amidogruppe übergeführt wurde.

Azoxy-*p*-Kresolmethyläther.



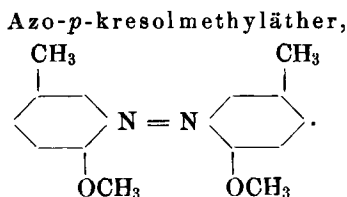
Dieser Körper entsteht glatt bei längerem Erwärmen (48 Stunden auf dem Wasserbade) des *m*-Nitrokresolmethyläthers in methylalkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge Natriummethylat.

Dasselbe ist leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol und krystallisirt am besten aus Methylalkohol, in derben, schwefelgelben Prismen, die constant bei 148—149° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_3$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67.13	66.41	—	— pCt.
H	6.29	6.19	—	— »
N	9.79	—	10.12	10.16 »

Die Azoxyverbindung geht bei weiterem Reduciren in den nachstehend beschriebenen Azokresolmethyläther vom Schmelzpunkt 178° über.



Reiner Meta-Nitrokresolmethyläther wurde mit dem zehnfachen Gewicht Methylalkohol verdünnt und mit 5procentigem Natriumamalgam reducirt. Ein Ueberschuss von Natriumamalgam ist hierbei nöthig, da der Azoxykörper ziemlich schwer in den Azokörper übergeht. Nach beendeter Reduction wurde die Lösung in Wasser gegossen, worauf sich der Azokörper in gelben Flocken ausschied.

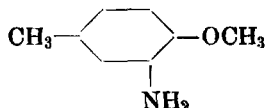
Durch Umkrystallisiren aus Benzol und nachher aus Toluol wurde derselbe in grossen, gut ausgebildeten, scharlachrothen Prismen von constantem Schmelzpunkt erhalten. Da sich bei der Reduction auch etwas Hydrazokresolmethyläther gebildet hatte, so wurde beim ersten Umkrystallisiren aus Benzol etwas Quecksilberoxyd hinzugefügt, um denselben zum Azokörper zu oxydiren.

Die Analyse zeigte, dass der gesuchte Azokresolmethyläther vorlag.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71.12	70.65	70.79	— pCt.
H	6.67	6.66	6.62	— »
N	10.37	—	—	10.98 »

Der Schmelzpunkt des Azo-*p*-kresolmethyläthers liegt bei 178 bis 179°. Er ist schwer löslich in Alkohol, noch schwieriger in Methylalkohol, leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol.

Durch Reduction mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung spaltet er sich zu dem Amin von der Constitution



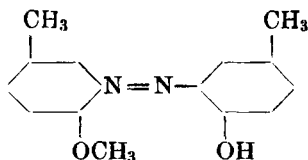
welches durch den Schmelzpunkt 38° nach vorhergehender Sublimation charakterisirt wurde.

Leichter als mit Natriumamalgam lässt sich der Metanitrokresolmethyläther mit der theoretisch berechneten Menge von Zinnoxidulnatron ¹⁾ reduciren. Die Reduction des mit viel Alkohol verdünnten Aethers zum Azokörper ist auf diese Weise momentan und der erhaltene Körper schmilzt schon nach einmaligem Krystallisiren aus Benzol, sogar ohne Zusatz von Thierkohle, bei 178° .

Die Azoverbindung haben wir auch noch auf einem anderen Wege dargestellt, nämlich durch Copuliren des diazotirten Amidokresolmethyläthers mit Parakresol und Aetherificiren des so erhaltenen Oxyazokörpers.

1 Gew.-Th. *m*-Amido-*p*-kresolmethyläther wurde in $3\frac{1}{2}$ Th. einer 30 procentigen, mit 12 Th. Wasser verdünnten Salzsäure gelöst und unter starker Kühlung die theoretisch nöthige Menge Natriumnitritlösung hinzugefügt. Die erhaltene Lösung des Diazokörpers wurde vorsichtig zur stark alkalischen, gut gekühlten Lösung des *p*-Kresolkaliums gegeben, und nach 24 Stunden der ausgeschiedene, fast reine Azokörper abfiltrirt.

5.5 g Amidokresoläther lieferten so 8 g reinen Azokresolmonomethyläther.



Die weitere Methylierung des Monomethyläthers verläuft träge; denn nach sechsständigem Erwärmen mit Jodmethyl und Natrium am Rückflusskühler war nur ein Drittel der Masse in den Azokresoldimethyläther übergeführt worden, welcher von dem in Alkohol leichter löslichen Monomethyläther durch Umkrystallisiren getrennt wurde.

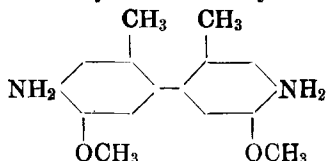
¹⁾ Witt, diese Berichte XVIII, 2912.

Die reine Verbindung schmolz bei 179° (uncorr.) und ergab folgende Analysenzahlen:

Ber. für C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂		Gefunden
C	71.12	70.83 pCt.
H	6.66	6.25 »

Dieser durch Copuliren gewonnene Azokresolmethyläther ist also identisch mit dem durch Reduction aus Nitrokresolmethyläther erhaltenen Azokörper.

o-Dimethoxyl-*m*-dimethylbenzidin



Die Reduction und Umlagerung des Azo-*p*-Kresolmethyläthers zum *o*-Dimethoxyl-*m*-Tolidin erfolgt glatt, wenn man zur heissen salzsaurer Lösung des Azokörpers die berechnete Menge Zinnchlorürlösung hinzufügt. Da der Azokörper in Alkohol schwer löslich ist, so kann man auch die Benzollösung desselben unter starkem Umrühren der wässerigen Zinnchlorürlösung hinzufügen, wodurch die Reduction und Umlagerung auch momentan bewirkt werden.

Nach Ausfällen des Zinns dampft man rasch auf ein kleines Volumen ein und lässt erkalten; es scheidet sich dann das Chlorhydrat der Base in glänzenden, blendend weissen Blättchen aus, die leicht in heissem Wasser löslich sind, verhältnissmässig wenig in kaltem, und, der Luft ausgesetzt, farblos bleiben.

Durch Versetzen des Chlorhydrates in wässriger Lösung mit Ammoniak fällt die freie Benzidinbase in fast weissen Flocken aus, die aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt werden. Nach zwei Krystallisationen war der Schmelzpunkt constant.

Die Analyse dieses Productes lieferte folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	Gefunden	
	I.	II.
C	70.59	70.32 — pCt.
H	7.35	7.08 — »
N	10.29	— 10.38 »

Die reine Base bildet silberglänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 156—157° und ist sehr beständig.

Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und krystallisirt am besten aus verdünntem Alkohol; in Wasser ist sie wenig löslich. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser eben so leicht löslich wie das Chlorhydrat.

Das *o*-Dimethoxyl-*m*-Dimethylbenzidin liefert diazotirt und mit Phenolen und Aminen copulirt Tetrazofarbstoffe, die sich auf ungebeizter Baumwolle fast nicht fixiren.

Mit *R*-Salz copulirt erhält man einen roth-violetten Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwach hell violett anfärbt, Wolle und Seide dagegen schön violettroth.

Mit α -Naphthol- α -Sulfosäure erhält man einen rothen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwach rosa anfärbt, Wolle und Seide dagegen roth.

Mit α -Naphthylamin- α -Sulfosäure (Naphtionsäure) erhält man ein gelbstichiges Roth, und mit Salicylsäure ein reines Gelb, welches sich fast nicht auf Baumwolle, jedoch sehr gut in saurem Bade, auf Wolle und Seide fixirt.

318. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

[Nachtrag zu den bis jetzt erschienenen Abhandlungen I bis IV.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Vor Kurzem ¹⁾ machte ich Mittheilung über das merkwürdige Verhalten des Ceriums, demzufolge dasselbe im Stande ist, sich im Zustande des Freiwerdens mit grosser Lebhaftigkeit mit Wasserstoff zu verbinden. Im Anschluss hieran gedachte ich der nicht minder auffallenden Thatsache, dass nicht nur noch andere vierwerthige Elemente, wie das Zirkonium und das Thorium, ein gleiches Verhalten zeigen, sondern dass auch dem der dritten Gruppe angehörenden Lanthan die Fähigkeit zukommt, mit derselben Leichtigkeit wie das Cer und unter genau denselben Erscheinungen eine Wasserstoffverbindung zu bilden. Gemäss der Dreiverthigkeit des Lanthans und unter Zugrundelegung des Atomgewichtes $La = 138$ gab ich dem Lanthanwasserstoff anfänglich die Formel La_2H_3 und erst später, als ich mich vergeblich bemüht hatte, andere Glieder der dritten Gruppe, wie z. B. das Aluminium und das Yttrium, sowie solche der zweiten Gruppe, insbesondere das Calcium und das Baryum, nach gleichem Verfahren mit Wasserstoff zu verbinden, glaubte ich aus dem geradezu überraschenden Gleichverhalten zwischen Lanthan und Cer den Schluss ziehen zu müssen, dass das Lanthan doch vielleicht den vierwerthigen

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 873.