

damit die so grosse Verschiedenheit des Gehalts der Erdöle an diesen zähflüssigen Bestandtheilen nicht erklärt sein würde, wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen wollte, dass diese Verschiedenheit durch die wechselnde Natur des Rohmaterials bedingt sei. Wir halten vielmehr an unserer in Obigem dargelegten Annahme fest, dass lediglich die wechselnde Natur der geologischen Einwirkungen auf das ursprünglich gleiche Rohmaterial die Verschiedenheit in den Bestandtheilen des Erdöls bedingt hat, da diese uns nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse als die wahrscheinlichere erscheint.

Erkner, im Juli 1891.

453. Eug. Bamberger und P. Wulz: Zur Kenntniss des Acetons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August; mitgetheilt von E. Bamberger.)

Die nachfolgend mitgetheilte Beobachtung ist aus der Beschäftigung mit dem kürzlich erwähnten Tetrahydronaphtylenoxyd hervorgegangen.

Die Eigenschaften eines aus dieser Substanz unter bestimmten Bedingungen zu erhaltenden Hydronaphtols führten mich zu der Ansicht, dass Verbindungen, welche die Atomgruppe $\text{CH}_2\text{—CO}$ (oder auch $\text{CH}=\text{C}.\text{OH}$) enthalten — gleichviel, ob sie der Benzol- oder der Grubengasreihe angehören — befähigt sein müssen, sich bei Gegenwart von Alkalien mit Diazokörpern zu Farbstoffen zu vereinigen.

Zur Prüfung dieser Ansicht vorgenommene Versuche ergaben alsbald die Richtigkeit derselben: Aceton, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Oenanthol, Acetophenon, Campher etc., sie zeigten alle Diazosalzen gegenüber die Eigenschaften von Farbcomponenten, indem sie bei Anwesenheit eines Alkalis mit denselben intensive, dunkelbordeauxrothe Färbungen erzeugten. Formaldehyd, welchem jene Atomgruppierung fehlt, zeigte die Reaction nicht.

Indess stellte sich heraus, dass dieselbe auch gewissen Körpern mit anderer Atomgruppierung (z. B. Milchsäure¹⁾ und Traubenzucker)

¹⁾ Bei dieser (und auch bei verschiedenen anderen Substanzen) tritt die intensive Färbung erst nach kurzem Stehen auf; wandelt sich vielleicht Milchsäure zunächst in Aldehyd um (?)

insbesondere manchen mit Aethylenbindung, z. B. Allylalkohol, Dihydronaphtalin, Dihydrobenzaldehyd, Dihydrophtalsäureäther u. A., eigenthümlich ist.

Ich habe begonnen, die als Träger dieser Reaction zu betrachtenden Farbstoffe zu isoliren. Die in Gemeinschaft mit Hrn. Wulz ¹⁾ beim Studium des Acetons gewonnenen Resultate sind die folgenden:

Einwirkung von Diazobenzol auf Aceton.

Eine aus 18.6 g Anilin bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid wurde mit 12 g ²⁾ reinem Aceton versetzt und zu 200 g zwanzigprocentiger Natronlauge unter sorgfältiger Eiskühlung und fleissigem Umrühren allmählich hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich roth, trübt sich und scheidet unter beständiger geringer Gasentwicklung allmählich ein braunschwarzes Harz ab, welches sich grossentheils als glänzender, pechartiger Ueberzug an der Gefässwandung absetzt.

Aus diesem Harz unmittelbar durch Krystallisationsmittel den Farbstoff in krystallisirter Form herzustellen, ist nicht gelungen; nach längerem Stehen zeigten sich wohl Ansätze zur Krystallbildung, es blieb aber bei diesen. Folgender Umweg führte dagegen zum Ziel:

Das mit Eis-Wasser gründlich ausgewaschene Harz wurde in stark gekühlte englische Schwefelsäure eingetragen und die tiefblau gefärbte Lösung etwa 12 Stunden bei 0° stehen gelassen; vermeidet man Temperaturerhöhung, so findet die Auflösung ohne erhebliche Gasentwicklung statt. Wird die Flüssigkeit nach der angegebenen Zeit auf Eis gegossen, so scheidet sich der Farbstoff in rothbraunen, gut filtrirbaren Flocken aus. Dieselben werden sorgfältig ausgewaschen und ohne vorheriges Trocknen im Soxhlet mit Aether extrahirt. Die tiefrothe ätherische Lösung — von dem ätherunlöslichen Rückstand wird unten die Rede sein — hinterlässt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Entfernung des Lösungsmittels eine mit reichlichen Harzmengen durchsetzte, nadlige Krystallmasse, welche durch mehrfaches Unkrystallisiren aus kochendem Spirit leicht in den Zustand chemischer Reinheit übergeführt werden kann.

Auf diese Weise erhält man das Product der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Aceton in Gestalt herrlicher diamantglänzender, granatrother Prismen von intensiv stahlblauem metallischem Ober-

¹⁾ Die Aenderung in der Lebensstellung des Hrn. Dr. Wulz, welche denselben verhindert, sich an der Untersuchung ferner zu betheiligen, ist der Grund, warum die Beobachtungen schon jetzt mitgetheilt werden.

²⁾ Es wird jedenfalls richtiger sein, auf 1 Molekül Aceton 2 Moleküle Diazobenzol anzuwenden; vergl. unten die Formel des Products, welche bei Beginn der Versuche nicht vermuthet wurde.

flächenschimmer; bei rascher Krystallisation scheidet es sich in zu Büscheln zusammengewachsenen, flachen Nadeln aus.

Der Farbstoff schmilzt bei 134—135° und löst sich in den üblichen organischen Solventien mit tiefrother Farbe auf. Wasser löst sehr wenig, aber merkbar. In Alkalien ist er unlöslich.

Er besitzt schwach basische Eigenschaften, denn concentrirte Mineralsäuren nehmen ihn leicht auf, um ihn auf Zusatz von Wasser in rothen Flocken wieder abzuscheiden. Die Farbe dieser Lösungen ist tief violettblau.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Alkohol, welcher in der Hitze erheblich mehr Substanz zu lösen vermag als in der Kälte.

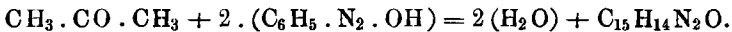
Das Resultat mehrerer Analysen bei 100° getrockneter Substanz ist folgendes:

- I. 0.1230 g gaben Substanz 0.3081 g Kohlensäure und 0.0674 g Wasser.
 II. 0.1635 g gaben Substanz 0.4078 g Kohlensäure und 0.0901 g Wasser.
 III. 0.0926 g gaben Substanz 19 cem Stickstoff, Kohlenstoff = 717 mm.
 Temperatur = 24°.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	67.67	68.31	68.02	— pCt.
H	5.26	6.08	6.12	— »
N	21.06	—	—	21.55 »

Die Verbrennungen wurden mit einem Gemisch gleicher Raumtheile von gepulvertem Bleichromat und Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Die Bildungsgleichung des Farbstoffes ist analysengemäss folgende:



Ob derselbe ein Disazofarbstoff des Acetons (I) oder ein Bis-hydranon des Mesoxalaldehyds (II)



darstellt, müssen weitere Versuche feststellen; wahrscheinlich ist Letzteres der Fall.

Wie es scheint, lässt sich der nämliche Farbstoff einfacher aus Acetessigäther und Diabenzolchlorid herstellen, indem man die Reactionsbedingungen, welche zu dem länger bekannten, sogenannten Benzolazoacetone führen, ein wenig modificirt. Da ich diese Bildungsweise erst kürzlich beobachtet habe, können noch keine bestimmteren Angaben gemacht werden.

Der Acetonfarbstoff hat keine Verwandtschaft zur Faser, wohl aber seine Sulfosäure, welche Wolle und Seide in saurem Bade hell kastanienbraun — ähnlich wie Vesuvium — färbt; diese Sulfosäure liegt in dem oben erwähnten ätherunlöslichen Product vor, welches

sich gleichzeitig mit dem Farbstoff beim Aufgiessen seiner Schwefelsäurelösung auf Eis ausscheidet. Dass dieses als die zugehörige Sulfosäure anzusprechen ist, ergibt sich aus folgenden Eigenschaften: die Substanz enthält Schwefel, löst sich in Alkalien mit tief bordeauxrother Farbe, wird durch Säuren in voluminösen, dunkel rothbraunen Flocken wieder ausgefällt und von concentrirter Schwefelsäure mit derselben violettblauen Farbe aufgenommen, welche für den schwefelfreien Farbstoff charakteristisch ist. Die Säure und ihr Natriumsalz lassen sich durch Chlornatrium aussalzen.

Nach Auffindung der oben bezeichneten Farbreaction erinnerte ich mich, dass Penzoldt und Emil Fischer¹⁾ schon vor längerer Zeit ein Gemenge von Natriumamalgam und Diazobenzolsulfosäure²⁾ als Reagens auf Aldehyde empfohlen haben, welche mit jenen Substanzen rothviolette, fuchsinähnliche Färbungen geben. Diese Reaction, bei welcher dem Reductionsvermögen des Amalgams eine wesentliche Rolle zufällt, ist offenbar von der hier besprochenen, bei welcher nur die Anwesenheit eines Alkalihydroxyds erforderlich ist, wesentlich verschieden.

Der Farbenton der älteren Reaction ist violett, der der meinigen dunkel bordeauxroth; daher bemerken Penzoldt und Fischer vom Aceton und Acetessigäther, welche meine Reaction in ausgezeichneter Weise zeigen, dass ihre Reaction für diese nicht zutrifft, »denn sie liefern eine dunkelrothe Färbung ohne den charakteristischen violetten Ton.« Bei einigen Aldehyden konnten Penzoldt und Fischer das Natriumamalgam allerdings durch Natronlauge ersetzen; sie fügen aber ausdrücklich hinzu, dass das Alkali in solchen Fällen nur insofern eine Rolle zu spielen scheine, als es reducirend wirke. Die Untersuchung des Acetonfarbstoffs zeigt, dass bei meiner Versuchsanordnung das Alkali als Reductionsmittel nicht betheiligt ist.

Auch die leichte Vergänglichkeit der Penzoldt-Fischer'schen Färbungen trifft für meine Reaction nicht zu; die genannten Autoren bemerken ausdrücklich: »über die Natur des rothvioletten Farbstoffes, der bei allen Aldehyden der gleiche zu sein scheint, können wir nichts Näheres angeben; derselbe verschwindet beim langen Stehen der alkalischen Lösung an der Luft und wird schon beim blossen Ansäuern verändert.«

Es kann daher nicht verwundern, dass der Umfang beider Reactionen wesentlich verschieden ist: die Penzoldt-Fischer'sche wird nur für Aldehyde angegeben — und zwar, ohne dass eine Ausnahme genannt wird; die meinige gilt nicht für sämtliche Aldehyde, um-

¹⁾ Diese Berichte XVI. 657,

²⁾ Ich benutze ebenfalls Diazobenzolsulfosäure oder auch Diazobenzolchlorid resp. Nitrat.

fasst dafür aber verschiedene anders constituirte Körper, Ketone etc. (s. o.).

Es scheint mir, als sei die Diazoreaction der Aldehyde und Ketone auch für die Constitutionsfrage der Orthoazofarbstoffe von Bedeutung, denn die Aehnlichkeit des Acetonfarbstoffs (und ebenso des wahrscheinlich ganz analog construirten »Benzolazoacetons«¹⁾ mit dem Benzolazo- β -naphtol, das wir des Vergleichs halber dargestellt haben, ist unverkennbar. Ich bin der Ansicht, für welche auch die neuesten²⁾, wichtigen Versuche H. Goldschmidt's sprechen, dass β -Naphtol — ebenso wie andere Phenole mit besetztem Parapunkt — Diazoverbindungen gegenüber nicht anders wie Aceton, d. h. so, als ob es die Atomgruppe (CO—CH₂) enthält³⁾, reagirt. Die Phenol-Orthoazofarbstoffe wären darnach Hydrazone von Ketonen.

Der Acetonfarbstoff wird in nächster Zeit Gegenstand gründlicherer Bearbeitung sein; auch soll versucht werden, in anderen Fällen die der Farbreaction zu Grunde liegenden Substanzen zu isoliren.

454. Heinrich Goldschmidt und Hermann Stöcker: Die Homologen des Benzhydrylamins.

(Eingegangen am 14. August.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sind in der Absicht ausgeführt worden, den Einfluss zu untersuchen, welchen die an verschiedenen Stellen erfolgte Substitution in aromatischen Verbindungen auf die optische Activität ausübt. In den Homologen des Benzhydrylamins, den Homobenzhydrylaminen, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{C}}} > \text{CH}_2 \cdot \text{N H}_2$, ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Wenn man die Homobenzhydrylamine der Ortho-, Meta- und Parareihe darstellen und in ihre activen Modification spalten könnte, so liesse sich feststellen, in wie weit die verschiedene Position der Methylgruppe am Benzolring die optische Activität beeinflusst.

Dieses Ziel ist bis jetzt nicht erreicht worden. Die Homologen des Benzhydrylamins liessen sich zwar leicht gewinnen, die Spaltung der Basen aber, die wir mittelst der Weinsäuremethode vornehmen

¹⁾ Welches, wie ich hoffe, auch aus Aceton zu erhalten sein wird.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2300.

³⁾ Bezüglich dieser Pseudoform der Naphtole vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 257, 1 etc.