

Die oben angegebenen Resultate zeigen den Weg, auf welchem mit Erfolg die Bearbeitung der Frage nach der Constitution der Hydrazone weiter zu verfolgen ist, und sind schon Versuche mit anderen, dieser Klasse zugehörigen Körpern im Gange. Einstweilen möchte ich die Herren Fachgenossen bitten, mir dieses interessante Gebiet einige Zeit zu überlassen, indem ich in nicht zu ferner Zeit eine ausführliche Mittheilung versprechen kann.

Ann Arbor, Mich., im März 1897.

182. C. Haesslermann und Eugen Bauer: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April.)

Im Anschluss an frühere, auf den gleichen Gegenstand bezügliche Mittheilungen¹⁾ berichten wir heute über einige Verbindungen, welche uns bei der weiteren Verfolgung unserer Arbeit durch die Hände gegangen sind.

p-Dioxyphenyläther. In relativ geringer Ausbeute erhielten wir dieses Phenol durch längeres Kochen der mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzten salzsauren Lösung des *p*-Diaminophenyläthers, Abfiltriren von den in grosser Menge ausgeschiedenen braunen Flocken, Ausschütteln des Filtrats mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels. Der Rückstand stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem er sich ziemlich leicht löst, weisse Schüppchen vom Schmp. 160—161^o dar.

Analyse: Ber. für C₁₂H₁₀O₃.

Procente: C 71.29, H 4.95.

Gef. » » 71.30, » 5.20.

Der *p*-Dioxyphenyläther ist in Alkohol und Aether sowie in heissem Benzol leicht löslich. Seine wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

2.2'-Diaminophenyläther. Die durch Behandeln des 2.2'-Dinitrophenyläthers²⁾ mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und darauf

¹⁾ Diese Berichte 29, 1446, 2083.

²⁾ Zur Reduction wurde die heisse alkoholische Lösung des Dinitroäthers in die Zinnchlorürlösung eingetragen. Ausser in Alkohol löst sich der Dinitroäther auch in Aether und Eisessig, noch leichter in Aceton, Essigäther und Chloroform.

Die Temperatur, bei welcher sich *o*- und *p*-Chlornitrobenzol mit *o*-Nitrophenolkalium umsetzen, liegt nicht, wie diese Berichte 29, 2083 irrthümlich angegeben, bei 140^o, sondern bei 240^o.

folgendes Ausfüllen des Zinns mit Schwefelwasserstoff gewonnene Flüssigkeit liefert nach dem Einengen im Schwefelwasserstoffstrom ein Chlorhydrat, aus dessen wässriger Lösung die freie Base durch Zusatz von Alkali abgeschieden wird. Dieselbe bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblose Nadelchen, welche bei 60° schmelzen.

¶Analyse: Ber. für $C_{19}H_{19}N_3O$.

Procente: C 72.00, H 6.00, N 14.00.

Gef. » » 71.84, » 6.20, » 14.23.

Der 2.2'-Diaminophenyläther löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether und in Benzol. Das Chlorhydrat ($C_6H_4NH_2$)₂O.2HCl (Cl ber. 26.0 pCt., gef. 25.6 pCt.) stellt über Natronhydrat getrocknet feine weisse Nadeln dar, welche sich sehr leicht in Wasser lösen.

Durch vierstündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° im geschlossenen Rohr erleidet die Base keine Veränderung. In saurer Lösung mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt, geht sie glatt in eine (nicht isolirte) Tetrazoverbindung über, welche mit den gebräuchlichen Azo-Componenten gelbe bis rothe Farbstoffe liefert.

2-Nitro-4-phenyläthercarbonsäure. Um diese Säure zu gewinnen, erhitzen wir 1 Theil des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure mit 2 Theilen Phenolkalium, welches zuvor in 4 Theilen Phenol gelöst worden war, unter beständigem Umrühren 3—4 Stunden lang im Oelbad auf 140°. Dann wurde die Schmelze in eine zur Zersetzung des überschüssigen Phenolkaliums eben ausreichende Menge verdünnter Salzsäure eingetragen, und der grössere Theil des Phenols durch Abblasen mit Wasserdampf, der Rest durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Das nach dem Einengen der wässrigen Lösung auskrystallisirte, dunkel gefärbte Kaliumsalz wurde von der anhängenden Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und durch Zusatz von Chlorbaryum in das schwer lösliche Baryumsalz übergeführt. Aus der heissen wässrigen Lösung des zuvor durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 96-procentigem Alkohol gereinigten Baryumsalzes schieden wir die freie Säure durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und dann aus Toluol erhielten wir die Säure in Form weisser, undeutlicher Kryställchen, welche vor der Verbrennung bei 110° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO_5$.

Procente: C 60.23, H 3.48, N 5.41.

Gef. » » 59.92, » 3.67, » 5.60.

Die 2-Nitro-4-phenyläthercarbonsäure schmilzt bei 174—175°. Sie löst sich auch in kochendem Wasser nur schwer, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger leicht in Benzol und Toluol. Das aus dem letztgenannten Lösungsmittel ausgeschiedene

und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Präparat enthielt auf 2 Mol. Säure 1 Mol. Krystalltoluol.

Das Baryumsalz, $(C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot COO)_2Ba$, ist in kochendem Wasser sehr schwer, in kochendem Alkohol etwas leichter löslich und krystallisirt aus letzterem wasserfrei in Form feiner weisser Schüppchen (Ba: ber. 20.96 pCt, gef. 20.80 pCt.)

4-Nitro-2-phenyläthercarbonsäure. Die auf analoge Weise aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure erhaltene Säure fällt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in Form weisser, undeutlicher Kryställchen aus, welche bei 171—172° schmelzen.

Die Analyse ergab:

Procente: N 5.61.

In Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse etc. unterscheidet sich diese Säure nur wenig von der vorstehend beschriebenen Isomeren.

In dem aus 90%igem Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Baryumsalz fanden wir 21,0 pCt. Ba.

Unter denselben Bedingungen wie die genannten Chlornitrobenzoësäuren setzen sich auch die durch Behandeln von *o*- und *p*-Chlornitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure entstehenden Sulfosäuren mit Phenolkalium um.

2-Nitro-4-phenyläthersulfosäure. Bei der Verarbeitung des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3-nitrobenzolsulfosäure¹⁾ auf die phenoxylirte Sulfosäure wichen wir von dem für die Gewinnung der entsprechenden Carbonsäure benutzten Verfahren nur in soweit ab, als wir das Baryumsalz durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser reinigten und dann mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzten. Die von Baryumsulfat abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgekocht, aus welchem die Säure beim Erkalten in weissen Schuppen anschießt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NSO_6$.

Procente: N 4.75, S 10.85.

Gef. » » 4.99, » 10.77.

Die 2-Nitro-4-phenyläthersulfosäure schmilzt bei 89—90° und färbt sich bei stärkerem Erhitzen dunkel.

Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in heissem Benzol, aus welchem sie in Verbindung mit Krystallbenzol ausfällt.

Das Kaliumsalz $C_6H_5OC_6H_3(NO_2)SO_3K$ (K Ber. 11.71 pCt., Gef. 11.61 pCt.) krystallisirt aus 90 proc. Alkohol in feinen weissen Blättchen, während das schwer lösliche Baryumsalz (Ba: Ber. 18.9 pCt.

¹⁾ P. Fischer, diese Berichte 24, 3186. Bei der Herstellung unseres Präparats gingen wir von reinem *o*-Chlornitrobenzol aus.

Gef. 18.6 pCt.) aus heissem Wasser in Form kleiner Spiesse erhalten wird.

4-Nitro-2-phenyläthersulfosäure. Die aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfosäure erhaltene phenoxylierte Säure scheidet sich aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in feinen, weissen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

Procente: S 11,0.

Ausser in Wasser löst sich die Säure auch leicht in Alkohol.

Das bei 100° getrocknete Baryumsalz enthielt 18,55 pCt. Ba.

Stuttgart, Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.

183. B. Kuriloff: Titrimetrische Bestimmung von Gemischen aus Aethylalkohol und Essigsäureäthylester.

(Eingegangen am 1. April.)

Im Verlauf von Versuchen über chemische Gleichgewichte kam ich in die Lage, Gemische aus Essigsäureäthylester, Essigsäure, Aethylalkohol und Wasser analysiren zu müssen. Für die Bestimmung der Essigsäure kann man die gewöhnliche Titration anwenden, aber für die anderen Theile des Gemisches giebt es keine derartig einfache Methode. Man bestimmt Alkohol durch Titration entweder mit Kaliumpermanganat oder durch Oxydation mit Chromsäure. Die zweite Methode ist jedenfalls der ersten vorzuziehen, da wir im ersten Falle nicht wissen, was für Producte beim Prozesse gebildet werden, und daher nicht im Stande sind, die Bedingungen des Verlaufs der Reaction ganz sicher festzustellen. Die zweite Methode ist von H. Bourcart geprüft, aber seine Daten sind nicht sonderlich gut, und auch mir gelang es nicht, befriedigende Zahlen zu erhalten, wenn ich genau nach seinen Angaben arbeitete. Es wurde immer 1 bis 1½ pCt. Alkohol zu wenig gefunden, der sich also der Operation durch die Chromsäure entzogen hatte.

Für meine Analyse nahm ich käuflichen absoluten Alkohol, der mit Kalk gekocht und abdestillirt wurde. Nach dem Volumgewicht $d_{15}^{15} = \frac{7.9564}{9.9764} = 0.79829$ enthielt er 98.9 pCt. C₂H₅OH. Die Kaliumbichromatlösung enthielt etwa 1 g Kaliumbichromat in 100 ccm, die Schwefelsäure war mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser verdünnt, die Thiosulfatlösung war 0.118-fach normal und die Jodlösung für die Zurücktitration etwa 1/50-normal.

Die Lösungen der Chromsäure und des Thiosulfats sind so ausgewählt, dass 25 ccm der ersten 45.55 ccm der zweiten entsprechen.