

(Einwirkung von PBr_5 u. s. w.) nachgewiesen. Die Baryum- und Silber-Salze wurden auch von mir dargestellt. Da es mir aber nicht gelungen war, die Reinheit derselben festzustellen, habe ich die Analysenzahlen nicht publicirt.

Zum Schlusse möchte ich hinzufügen, dass die Hauptschwierigkeit der Untersuchung in der Darstellung der verschiedenen Producte in reinem Zustande bestand; ich habe keine Resultate publicirt, ohne mich zuerst überzeugt zu haben, dass ich ganz reine Substanzen in Händen hatte.

London, 9. October 1900.

470. Julius Dünkelsbühler: Ueber Hydrinden.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. October.)

Seit einiger Zeit bin ich mit einer Bearbeitung des Hydrindens beschäftigt.

Eine Veröffentlichung der bisher gewonnenen Resultate war bisher nicht beabsichtigt, doch sehe ich mich durch eine kürzlich erschienene Publication von J. Moschner¹⁾ veranlasst, wenigstens ganz kurz den Weg zu skizziren, welchen ich beschritten habe und weiter zu verfolgen gedenke.

Ich bin bei meiner Untersuchung einerseits von hydrindensulfosaurem Natrium, andererseits von reinem Hydrinden ausgegangen.

Beide Präparate wurden von der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie in Berlin bezogen.

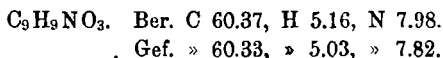
Die Alkalischemelze des hydrindensulfosauren Natriums ergab mir das inzwischen von Moschner (l. c.) beschriebene Oxyhydrinden. Ich möchte den Angaben Moschner's nur hinzufügen, dass ich die beste Ausbeute erhielt, wenn ich die Schmelze $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf 290—300° hielt.

Das Oxyhydrinden habe ich, noch bevor die citirte Abhandlung erschien, der Nitrirung unterworfen, und zwar habe ich die Methode angewendet, welche gewöhnliches Phenol in ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitrophenol verwandelt.

Je 2 g fein gepulvertes Oxyhydrinden wurden in ein mit Wasser gekühltes Gemisch von 3.6 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.38 und 8 g Wasser langsam unter Schütteln eingetragen. Das dabei erhaltene dunkle Oel wurde von der Säure abgetrennt, mit Wasser

¹⁾ Diese Berichte 33, 737.

gewaschen und dann mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein gelbes, im Kühler erstarrendes, dem *o*-Nitrophenol ähnliches Oel über, das aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurde und bei der Analyse die für Mononitrooxyhydrinden berechneten Zahlen lieferte:



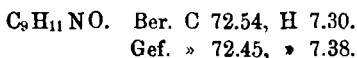
Die Verbindung schmilzt bei 40°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation im Destillirkolben bleibenden, dunklen, harzigen Rückstande konnte bisher ein krystallisiertes Product nicht isolirt werden.

Durch Reduction des Nitrooxyhydrindens mit Zinn und Salzsäure in üblicher Weise wurde ein Monoamidooxyhydrinden erhalten, welches aus der vom Zinn befreiten, eingedampften Reductionsmischung durch concentrirte Salzsäure in Form des krystallisirten salzsauren Salzes abgeschieden wurde.

Durch Soda wurde das freie Amidophenol aus der wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes in farblosen, glänzenden Nadelchen gefällt. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in kaltem Benzol, Wasser und in Petroläther und schmilzt bei 184° unter theilweiser Zersetzung.

Für die Analyse wurde es aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirt.



Die Nitrirung des Hydrindens wurde unter verschiedenen Bedingungen versucht. Zunächst arbeitete ich mit Gemischen von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, ohne ein brauchbares Resultat zu erhalten. Das Hydrinden ist zu leicht sulfurirbar, um auf diesem Wege ein Nitrohydrinden zu liefern. Mit besserem Erfolge wurde die Nitrirung mit concentrirter Salpetersäure allein, unter Innehaltung möglichst niedriger Temperaturen, ausgeführt.

Reines Hydrinden wurde unter mechanischem Rühren in die 5-fache Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52, welche auf -10° abgekühlt war, tropfenweise eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, das abgeschiedene Oel möglichst rasch mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestillirt. Aus 10 g Hydrinden wurden 14 g rohe Nitroverbindung erhalten, die mindestens vier verschiedene Bestandtheile enthielt. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf wurde das Rohproduct in einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Theil getrennt.

Beide Fractionen lieferten bei der sauren Reduction je ein schwer lösliches und ein leicht lösliches, salzsaures Amin.

Mit der Untersuchung dieser Amine, wie auch der Nitroverbindungen, aus welchen sie entstehen, bin ich noch beschäftigt und gedenke später zusammenhängend über die Ergebnisse zu berichten.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

**471. Ernst Täuber und Franz Walder:
Ueber Bismarckbraun. III.**

(Eingegangen am 9. October.)

Unseren früheren beiden Mittheilungen über den gleichen Gegenstand¹⁾ wollen wir heute noch einige Angaben über die quantitative Zusammensetzung verschiedener Vesuvine und über die tinctoriellen Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile des Farbstoffs hinzufügen.

Die Bestimmungen wurden durch fractionirte Extraction der betreffenden Farbstoffbasen mittels Benzol im Soxhlet'schen Apparate und Krystallisation der einzelnen Fractionen bewirkt. Das am leichtesten lösliche Triamidoazobenzol ging zuerst in Lösung und krystallisirte daraus in grösseren Krystallen, die sich durch Auslesen von dem Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin trennen liessen. Später ging reine Disazobase in Lösung.

Da die im Extractionsapparate bleibende Base sich nach einiger Zeit zusammenballte, so wurde sie immer nach Verlauf eines Tages wieder getrocknet und fein zerrieben, um dann von Neuem extrahirt zu werden. Schliesslich wurde sie, um sie noch mehr zu lockern und dadurch dem Lösungsmittel leichter zugänglich zu machen, durch Salzsäure so weit wie möglich wieder in Lösung gebracht, aus der erkalteten Lösung mit Soda gefällt, abgesaugt, im Vacuum getrocknet und nun weiter erschöpfend mit Benzol extrahirt. Ein Theil blieb ungelöst. Auch die Salzsäure liess, wie angedeutet, eine gewisse Menge in Benzol unlöslicher Substanz zurück, sodass also neben Triamidoazobenzol und Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin noch eine benzolunlösliche, basische und eine benzolunlösliche, nicht ausgesprochen basische Substanz in dem rohen Bismarckbraun aufgefunden wurden.

Beide benzolunlöslichen Bestandtheile konnten nicht in krystallisirten Zustand gebracht werden, weshalb wir über ihre Zusammensetzung keine bestimmten Angaben machen können. Einige Analysen der basischen Substanz zeigen, dass diese nur wenig Sauerstoff ent-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2111 und 2899.