

schluß dargestellt und finden jetzt bei der Titration einen Gehalt von 45% Dehydrokörper. Da beim Auflösen immer einige Prozente durch Zersetzung verloren gehen, ist die ideale Zusammensetzung wohl sicher 1 : 2.

2 g Binaphthol werden in 25 ccm Benzol gelöst und unter Licht-Ausschluß mit 2 g Silberoxyd unter Zusatz von etwas wasser-freiem Natriumsulfat 10 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Darauf filtriert man in einen Rundkolben und läßt unter Evakuieren desselben krystallisieren. Erhalten wurden etwa 0.3 g schwarzbrauner Krystalle; Schmp. 161°.

Titration: 0.052 g Sbst.: 4.0 ccm n_{100} -Hydrochinon-Lösung, entspr. 0.0226 g Dehydrokörper, d. i. 45%. — 0.0948 g Sbst.: 7.6 ccm n_{100} -Hydrochinon, entspr. 0.043 g Dehydrokörper, d. i. 45.4%.

342. Rudolf Pummerer und Martin Dally: Über die Reaktion zwischen Azobenzol-Chlorhydrat und Phenol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Wie der eine von uns gemeinsam mit Binapfl¹⁾, sowie mit Bittner und Schuegraf²⁾ gezeigt hat, läßt sich Azobenzol-Chlorhydrat mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Amino-Derivaten des Biphenyls umsetzen, wenn man wasser-freies Aluminiumchlorid und überschüssigen Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel benützt. So wurde der *p*-Aminophenyl-Rest (I) in das Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin und Biphenyl eingeführt.

Wir haben die Reaktion zwischen Azobenzol-Chlorhydrat und Phenol unter verschiedenen Bedingungen näher untersucht, um zu sehen, ob sich auch hier der skizzierte Reaktionsverlauf einstellt. Phenol ist so reaktionsfähig, daß man besser statt des Aluminiumchlorids das milder wirkende wasser-freie Chlorzink nimmt. Auch hier darf man nur gelinde Wärme zuführen, sonst geht die Reaktion weiter, als es im obigen Sinne erwünscht ist, nämlich zu tieffarbigem Stoffen, in denen mutmaßlich Azine vorliegen. Die erwartete erste Zwischenstufe läßt sich festhalten, wenn man bei 30–40° mit Chlorzink-Chlorwasserstoff in überschüssigem Phenol als Lösungsmittel arbeitet. Durch einen analogen Reaktions-Mechanismus wie oben bei den Kohlenwasserstoffen, der vermutlich über die Hydrazoverbindung führt, entsteht 4-Amino-4'-oxy-biphenyl (II), allerdings in sehr schlechter Aus-



beute, da die Reaktion sofort weiter geht. Da die Literatur-Beschreibung dieser Substanz etwas kurz ist, haben wir sie auch aus Benzidin durch Halbdiazotierung und Verkochung nach Bamberger³⁾ gewonnen und zum Vergleich ein Diacetyl-, Triacetyl- und Benzyliden-Derivat der Oxybase dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate haben sich als identisch erwiesen, so daß der bei den Kohlenwasserstoffen gefundene Reaktionsverlauf grundsätzlich auch für das Phenol sichergestellt ist. Es scheint aber, daß hier — wenigstens beim Arbeiten mit Chlorzink, wo die primär gebildete

¹⁾ I. Mitt.: B. 54, 2768 [1921].

²⁾ II. Mitt.: B. 55, 3095 [1922].

³⁾ A. 390, 160 [1912].

Hydrazoverbindung nicht wie von Aluminiumchlorid dehydriert wird — die Hydrazkörper große Neigung zur Umlagerung in das Azin-System besitzen. Wenigstens wurde von Hrn. Dr. Ernst Prell, dem wir für einige orientierende Versuche zu danken haben, bei höherer Temperatur ein dunkel gefärbtes Reaktionsprodukt isoliert, dessen Analyse annähernd auf Azobenzol + 2 Phenol stimmte, das aber wegen seiner Beständigkeit gegen Reduktionsmittel sicher kein Azokörper mehr war, sondern vermutlich ein substituiertes Azin.

Azine vom Indulin-Typus entstehen ferner, wenn man eine Azobenzol-Lösung in Phenol mit Chlorwasserstoff sättigt und im Einschlußrohr auf 180–200° erhitzt. Unsere anfängliche Vermutung, daß hier die Säure allein schon ausreichte, um Azobenzol mit Phenol zu kondensieren, hat sich in der Folge nicht bestätigt. Die sehr mühevollte Aufarbeitung der Reaktionsprodukte hat gezeigt, daß es sich um sauerstoff-freie Indulinbasen handelt, die hier entstehen, so daß das Phenol nur die Rolle des Lösungsmittels, vielleicht auch die eines Katalysators, spielt. Eine Phenylierung durch Phenol unter Wasser-Austritt ist nicht wahrscheinlich. Auch ist das Verhältnis von C:N bei unseren Produkten dasselbe wie bei den bekannten Indulinen. Es kommt — jedenfalls über Azobenzol-Chlorhydrat — eine Azobenzol-Anilin-Schmelze oder Amino-diphenylamin-Schmelze zustande, und unsere Produkte haben große Ähnlichkeit mit einem in verd. Salzsäure löslichen „Amino-phenylindulin“ bzw. einem in Sprit löslichen Indulin, die O. Fischer und Hepp zuerst beschrieben haben⁴⁾. Von zwei in Salzsäure unlöslichen Indulinen C₄₂H₂₇N₅⁴⁾ und C₄₂H₃₂N₆⁵⁾, die diese Autoren beschreiben, kommt für unser spritlösliches Indulin nur das erste in Frage. Ob außerdem bei unserer Azobenzol-Chlorhydrat-Phenol-Schmelze auch noch das zweite entsteht, bleibe dahingestellt. Wir haben unsere Versuche nicht bis zur zweifelsfreien Identifizierung der entstandenen Produkte fortgeführt. Es war uns nur darum zu tun, zu zeigen, daß Phenol in die Farbstoffe nicht als Baustein eingetreten ist. Wir konnten auch den salzsäure-löslichen Indulin-Farbstoff aus Azobenzol-Chlorhydrat und Hydrazobenzol im Schmelzversuch ohne Phenol erhalten.

Beschreibung der Versuche.

1. Einwirkung von Azobenzol-Chlorhydrat auf Phenol bei niedriger Temperatur in Gegenwart von-Chlorzink.

54 g (0.3 Mol.) Azobenzol werden mit 95 g (1 Mol.) Phenol verschmolzen und bei 26–27° mit 30 g (0.25 Mol.) fein gepulvertem, trockenem Zinkchlorid vermischt. Unter kräftigem Rühren wird bei Luft-Abschluß trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die bald auf 33–35° steigende Temperatur wird nach Sinken zwischen 35–40° gehalten. Nach 3 Stdn. fügt man weitere 30 g Zinkchlorid hinzu, während man das Rühren unter Einhalten der Temperatur-Grenze von 35–40° noch etwa 3 Stdn. fortsetzt. Zur Aufarbeitung wird die rotbraune Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt und einige Zeit auf 40° erwärmt. Es bilden sich im Scheidetrichter allmählich zwei Schichten, die eine erste Trennung gestatten: a) Eine dunkelbraune, noch ölige Schicht, die unverändertes Azobenzol, Phenol und einen in Alkali

⁴⁾ A. 266, 259 [1891].

⁵⁾ A. 266, 261 [1891].

mit tiefblauer Farbe löslichen Körper enthält⁶⁾; b) eine untere, wäßrige, schmutzig grüne Schicht.

Bei längerem Stehen scheiden sich aus der letzteren Schicht die noch grün gefärbten Flocken des *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyls ab. Nach weiterem Behandeln mit Wasserdampf werden sie aus verd. Salzsäure mehrmals umkrystallisiert. Erwärmen mit Kaliumacetat führt zu dem freien *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyl. Die Rohbase zeigt ganz die in der Literatur⁷⁾ angegebenen Eigenschaften. Sie ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol in der Hitze mäßig, in der Kälte schwer, in Anisol etwas leichter löslich. Die diazotierte Lösung scheidet nach Zugabe von R-Salz in natron-alkalischer Lösung einen braunstichig purpurroten Azokörper ab, der sich in Natronlauge mit purpurroter Farbe löst. Unbekannt war bis jetzt die ausgesprochene Sublimationsfähigkeit der Base.

Um die durch vielfaches Umkrystallisieren entstehenden Verluste zu vermeiden, wurde die Rohbase (Schmp. 267⁰, statt 271.5⁰)⁸⁾ sofort durch Acetyl-Derivate näher charakterisiert.

Di- und Triacetyl-Derivat des *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyls.

Die Rohsubstanz wird mit Essigsäure-anhydrid (etwa der 10-fachen Menge) 6 Stdn. gekocht. Heiß wird von einigen braunen Flocken abfiltriert. Beim Abkühlen durch eine Kältemischung, evtl. durch vorsichtiges Einengen im Vakuum, fallen weiße Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus Toluol den Schmp. 218—219⁰ zeigen. Sie sind mit dem Diacetyl-Derivat des *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyls identisch, wie durch Misch-Schmelzpunkt mit einem aus Benzidin⁹⁾ gewonnenen Präparat bewiesen worden ist.

Das Essigsäure-anhydrid-Filtrat scheidet nach Verdünnen mit Wasser das Triacetyl-Derivat des *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyls in weit größerer Ausbeute ab. Ein Umkrystallisieren aus Alkohol, der heiß sehr leicht, kalt mäßig löst, dann aus Ligroin¹⁰⁾, das heiß ziemlich leicht, kalt schwer löst, genügt, um ein reines Präparat in Form von zu Büscheln vereinigten Nadeln und flachen Stäbchen mit dem Schmp. 138—139⁰ zu erhalten. Ein Misch-Schmelzpunkts-Versuch mit einem aus Benzidin gewonnenen Triacetyl-Derivat¹¹⁾ zeigte keinerlei Depression. Die Analyse (I) folgt unten.

Zum Vergleich wurde eine größere Menge *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyl aus Benzidin¹²⁾ durch Halbdiazotierung und nachherige Verkochung gewonnen und daraus das Di- und Triacetyl-Derivat, ferner das Benzyliden-Derivat dargestellt.

Vergleichspräparate des Di- und Triacetyl-Derivats.

2.5 g *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyl werden mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat 6 Stdn.¹³⁾ gekocht. Nach Erkalten setzen

⁶⁾ Die alkalische, tief blaue Lösung scheidet nach Zusatz von Säuren einen moosbraunen Niederschlag ab (dieser löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in verd. Natronlauge mit violettblauer Farbe), dem durch Auskochen mit Wasser Spuren eines rotbraunen, in Alkali mit roter Farbe löslichen Körpers entzogen werden.

⁷⁾ Bamberger, A. 390, 153—160 [1912]; Friedländer, II, 470.

⁸⁾ Die Schmelzpunkte sind sämtlich mit einem Thermometer gewöhnlicher Länge bestimmt und sind unkorrigiert.

⁹⁾ siehe unten. ¹⁰⁾ 1 g in 150 ccm Lösungsmittel.

¹¹⁾ siehe unten. ¹²⁾ Bamberger, A. 390, 160 [1912].

¹³⁾ Das lange Kochen bezweckte, ein ganz acetyliertes Derivat zu bekommen; dies gelingt aber nicht.

sich etwa 0.45 g des Diacetyl-Derivats als weißes Krystallpulver ab. Zur Reinigung wird aus Alkohol und Toluol¹⁴⁾, die beide in der Hitze leicht, in der Kälte schwer lösen, umkrystallisiert. Besonders aus Toluol kommen schöne, seidenglänzende Nadelchen und längliche, vorn zugespitzte Platten heraus; Schmp. 219°.

0.1299 g Sbst.: 0.3401 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 71.35, H 5.62. Gef. C 71.40, H 5.75.

Das Diacetyl-Derivat des *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyls löst sich in Aceton sehr leicht. Da keine freie OH-Gruppe mehr vorhanden ist — das Präparat ist in Alkali unlöslich —, steht folgende Konstitution fest: (CH₃.CO.O)⁴C₆H₄.C₆H₄(NH.CO.CH₃)^{4'}.

Aus dem Essigsäure-anhydrid-Filtrat sind nach Wasser-Zusatz ungefähr 2.9 g des Triacetyl-Derivats erhalten worden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Toluol, die heiß sehr leicht, kalt mäßig lösen, schließlich aus Benzin wird eine vollkommene Reinigung erzielt. Schmp. 139°.

I. 0.1005 g Sbst.: 0.2557 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — II. 0.1555 g Sbst.: 0.3953 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 6.9 ccm N (22°, 757 mm).

C₁₈H₁₇O₄N. Ber. C 69.43, H 5.50, N 4.50. Gef. C 69.41, 69.35, H 5.77, 5.45, N 4.68.

Benzylden-Derivat des *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyls.

Das *p*-Oxy-*p'*-amino-biphenyl wird mit der 10-fachen Menge Benzaldehyd eine Zeitlang zum Sieden erhitzt. Nach schnellem Abkühlen wird das Benzylden-Derivat mit überschüssigem Petroläther gefällt. Zur weiteren Verarbeitung wird mit Benzol, das heiß leicht, und Ligroin, das heiß mäßig löst, umkrystallisiert. Die besonders aus Ligroin schön ausfallenden, gelblich weißen Schuppen schmelzen scharf bei 203°.

0.1246 g Sbst.: 0.3821 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 4.084 mg Sbst.: 0.1872 ccm N (16°, 771 mm)¹⁵⁾.

C₁₉H₁₅O₁N. Ber. C 83.49, H 5.33, N 5.13. Gef. C 83.66, H 5.78, N 5.49.

2. Einwirkung von Azobenzol-Chlorhydrat auf Phenol bei höherer Temperatur.

In eine Schmelze von $\frac{1}{4}$ Mol. (45.5 g) Azobenzol und $\frac{1}{2}$ Mol. (47 g) Phenol wird bei 40–50° trockne Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet (Farbumschlag nach tief dunkelbraunrot). Dieses Gemisch wird im zugeschmolzenen Bombenrohr in folgenden Zeiten erhitzt: etwa 1 Stde. auf 100°, etwa 2–3 Stdn. auf 150°, etwa 2 Stdn. auf 200°. Ein Überschreiten der Temperatur von 200° ist möglichst zu vermeiden. Zwischen 180–200° findet die Hauptreaktion statt. Der tief blaviolette, stark nach Phenol riechende Reaktionsfluß wird mit verd. Salzsäure übergossen und dann längere Zeit mit Wasserdampf behandelt. Nach Erkalten gießt man die violettstichig blaue Lösung von größeren Mengen eines unlöslichen, schwarzen, harz-artigen Körpers ab¹⁶⁾. Durch mehrmaliges Auskochen mit verd. Salzsäure werden diesem unlöslichen Anteile noch Reste des salzsäure-löslichen Indulins entzogen.

¹⁴⁾ 0.6 g auf 100 ccm Toluol in der Hitze.

¹⁵⁾ Für die Ausführung der Mikro-analyse sprechen wir Hrn. Dr. Pyl unseren besten Dank aus.

¹⁶⁾ Die Ausbeute an diesem harz-artigen Körper ist sehr groß. Aus 84 g Azobenzol und 87 g Phenol erhielt ich 102 g lufttrocknes Rohprodukt.

a) Das in verdünnter Salzsäure lösliche Indulin.

Zur Gewinnung des in Salzsäure ziemlich löslichen Indulins wird eine gesättigte, schwach salzsaure Lösung dieses Farbkörpers in der Kälte allmählich mit festem Kochsalz versetzt. In der Regel fällt beim ersten Versuch das Farbsalz noch schmierig aus. Durch wiederholtes Lösen und Aussalzen wird es schließlich als festes, blaustichig schwarzes Pulver erhalten. Die Ausbeute ist im Verhältnis zum angewandten Azobenzol gering¹⁷⁾. Ein längeres Extrahieren mit Benzol im Soxhlet-Apparat befreit das Rohprodukt von benzol-löslichen Verunreinigungen. Die weitere Reinigung des Salzes, das im Mittel 55% C, 4.35 H, 7.75 N und 21.5 Cl enthielt, verlief nicht sehr befriedigend. Es enthält anscheinend Methylalkohol, wenn man es aus der methylalkoholischen Lösung mit Äther fällt, und gibt bei der Vakuum-Trocknung (100°) etwas Chlorwasserstoff ab. Deshalb wurde auf die freie Base hingearbeitet.

Das salzsaure Farbsalz: Wir haben zunächst die Reinigung dieses Farbsalzes versucht. Mangels geeigneter Krystallisationsmittel mußten wir uns der Methode des Ausfällens in organischen Lösungsmitteln bedienen. Aus einer gesättigten, methylalkoholischen Lösung des Farbsalzes — Methylalkohol löst in der Kälte sehr stark mit intensiv blauer Farbe — wurde durch 3-maliges Zugießen von Äther eine fraktionierte Trennung erzielt (I., II., III. Fraktion). Trocknung im Vakuum bei 100° zur Konstanz. Bei der Trocknung wurde nachweislich etwas Salzsäure abgespalten. Die ersten beiden Fraktionen wurden analysiert.

I. Fraktion. 0.1292 g Sbst.: 0.1104 g AgCl. — 0.1673 g Sbst.: 0.3391 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — Gef. Cl 21.14, C 55.30, H 4.4.

II. Fraktion. 0.1564 g Sbst.: 0.1388 g AgCl. — 0.2294 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 758 mm). — 0.2138 g Sbst.: 14.1 ccm N (19.5°, 757 mm). — 0.2116 g Sbst.: 0.4296 g CO₂, 0.1215 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 0.393 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — Gef. Cl 21.95, N 7.82, 7.67, C 55.39, 55.01, H 6.43 (?¹⁸⁾), 4.30.

Gesamtergebnis¹⁹⁾. Mittel: C 55.30, H 4.35, N 7.75, Cl 21.54.

Aus einer möglichst gesättigten Lösung des gut vorgereinigten Farbsalzes in verd. Salzsäure wird durch Zugabe von 10-proz. Natronlauge die Base gefällt und zur Vervollständigung der Fällung einige Zeit auf 80° erwärmt. Der Niederschlag wird nach gründlicher Trocknung im Soxhlet-Apparat mit Benzol erschöpfend extrahiert. Die Hauptmenge der Substanz bleibt ungelöst, während ein kleiner Anteil von Benzol mit violetter, rot fluoreszierender Farbe aufgenommen wird. Die Reinigung erfolgte durch fraktioniertes Einengen der Toluol- und Benzol-Lösung. Der beste (erste) Anteil enthielt noch etwas Kern-Chlor, doch zeigt die Analyse deutlich die Abwesenheit von Sauerstoff.

0.1158 g Sbst.: 0.3424 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.0780 g Sbst.: 8.6 ccm N (14°, 769 mm). — 0.1205 g Sbst.: 0.0029 g AgCl.

Gef. C 80.66, H 5.37, N 13.27, Cl 0.58. — Summe 99.88.

Die Base ist ein dunkelbraunes Pulver mit blauem Oberflächenglanz. Aceton, Benzol, Essigester lösen violettrot mit roter Fluorescenz. Säuren, wie Eisessig oder verd. Salzsäure, lösen tief blau. Reduktion mit Zinkstaub

¹⁷⁾ 84 g Azobenzol und 87 g Phenol liefern etwa 8.5 g Farbsalz.

¹⁸⁾ Der völlig aus der Reihe fallende Wert dürfte auf einen Abwägungsfehler zurückzuführen sein.

¹⁹⁾ Eine Trennung in wesentlich verschiedene Fraktionen ist hiernach nicht erfolgt.

und Säure liefert eine grünlich-gelbe Lösung, die durch Luft wieder blau wird. Durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Barytwasser im Bombenrohr entsteht ein alkali-lösliches Produkt, in Natronlauge rot, in konz. Schwefelsäure braunrot löslich, das große Ähnlichkeit mit dem Oxy-benzolindon²⁰⁾ zeigt, das analog aus Amino-phenylindulin entsteht. Wir begnügten uns mit diesen Feststellungen, da uns nur darum zu tun war, zu wissen, ob Phenol in das Molekül eingetreten ist. Das ist offenbar nicht der Fall.

b) Das spritlösliche Indulin.

Eine größere Menge des amorphen, harzartigen Körpers wird nach gründlicher Zerkleinerung und Trocknung längere Zeit im Soxhlet-Apparat mit Benzol gewaschen, bis das Benzol fast farblos zurücksteigt. Dieses Rohprodukt wird im Soxhlet 1—2 Tage mit Alkohol extrahiert. Ungelöst bleibt im Filter eine dunkle, amorphe Substanz zurück. Da die Löslichkeit des spritlöslichen Indulins in Alkohol eine mäßige ist, scheiden sich schon nach kurzer Zeit aus der alkohol. Lösung dunkle Massen ab. Zur Isolierung der freien Base wird zu einer heiß gesättigten, alkohol. Lösung des Farbsalzes Natriumalkoholat im Überschuß gegeben. Beim Erkalten setzt sich das freie Indulin als ein violettes Pulver ab²¹⁾, das noch einmal mit ammoniakalischem Wasser aufgekocht wird. Die gut getrocknete Rohbase wird mit Toluol längere Zeit extrahiert. Der Hauptteil geht nicht in Lösung. Durch Einengen der blau-roten Toluol-Lösung wird die Substanz in zusammenhängenden, braunroten Krusten gewonnen. Vor der Analyse wurde nochmals in Benzol gelöst und mit Ligroin siedend gefällt (Sbst. I). Zwischen 210—230° allmähliches Zusammensintern. Das Benzol-Ligroin-Filtrat ist eingedampft, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und darauf mit Petroläther gefällt worden (Sbst. II). Beide Substanzen wurden im Vakuum bei 138° zur Konstanz getrocknet und in einem mit Platinblech umwickelten Schiffchen im schwachen Sauerstoff-Strom verbrannt.

I. 0.0672 g Sbst.: 0.1994 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 12.0 ccm N (12°, 775 mm). — Gef. C 80.95, H 5.6, N 13.12.

II. 0.0971 g Sbst.: 0.2887 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.077 g Sbst.: 8.2 ccm N (14°, 773 mm). — Gef. C 81.11, H 5.0, N 12.77.

Gesamtresultat: I.: C 80.95, H 5.6, N 13.12. — II.: C 81.11, H 5.0, N 12.77. — Mittel: C 81.00, H 5.3, N 13.0.

Auch dieses Indulin ist somit sauerstoff-frei, da die Summe C + H + N = 99.3% beträgt. Das tiefbraune, blauschimmernde Pulver wird von konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe gelöst. Beim Verdünnen fallen blaue Flocken aus. In Alkohol ist die Base mäßig, in Toluol und Benzol etwas mehr mit violetter, braunrot fluoreszierender Farbe löslich. Zusatz von Säuren veranlaßt Farbumschlag nach blau. Dieses Farbsalz ist in Nitro-benzol in der Hitze ziemlich, in Pyridin leicht löslich mit tiefblauer Farbe.

Die Reduktion zu farblosen Produkten gelingt mit Zinkstaub und Salzsäure in alkohol. Lösung. Die Oxydation an der Luft oder mit Eisenchlorid zu einer violetten Lösung geht nur langsam vor sich.

²⁰⁾ A. 286, 200; ähnliche Spaltungen siehe A. 262, 257 und 266, 255.

²¹⁾ Im alkoholischen Filtrat ist noch der größte Teil der Base vorhanden, der beim Verdünnen mit Wasser ausfällt.

Das in Salzsäure und Alkohol fast unlösliche Indulin hat sich stets in größerer Menge gebildet. Konz. Schwefelsäure nimmt es mit tiefblauer Farbe mit einem Stich ins Grüne auf. Nitro-benzol löst es etwas in der Hitze mit dunkelblauer Farbe. In den meisten anderen Solvenzien ist es schwer- bis unlöslich.

348. Alfred Rieche: Ein neuer Mikro-Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Siedepunkts-Erhöhung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August 1926.)

Den ersten und bisher einzigen Mikro-Siedepunktsapparat konstruierte Pregl¹⁾ nach dem Prinzip des Beckmannschen Apparates für 1.5 ccm Lösungsmittel und 7–10 mg Substanz. Nur mit Hilfe einer sinnreichen Beheizung des Siedegefäßes mit heißer Luft, die durch ein System von ineinandergesteckten Zylindern zirkuliert, läßt sich die Temperatur genügend lange konstant erhalten. Eine mustergültige Temperatur-Konstanz bei direkter Beheizung mit einer Flamme zeigt der Molekulargewichts-Apparat von Swientoslawski und Romer²⁾. Unter Verwendung des Prinzips dieses Apparates habe ich einen neuen Mikro-Siedeapparat konstruiert. Das nachfolgend beschriebene und auf S. 2182 abgebildete Modell ist das Produkt zahlreicher Versuche im Laufe derer es gelang, den Apparat so zu gestalten, daß alle Fehler möglichst ausgeschaltet sind.

Das Thermometer wird ständig von einer Mischung aus der siedenden Flüssigkeit und ihrem Dampf umspült, so daß eine zeitweilige Überhitzung fast ausgeschlossen ist. Dieses wird erreicht, indem das im Kölbchen K siedende Lösungsmittel nebst Dampf aus einer Düse D ständig gegen das Thermometer gespritzt wird. Die Flüssigkeit fällt in das Siedegefäß durch das Fallrohr F zurück, während sich der Dampf am Kühler kondensiert. Es besteht also ein ständiger Kreislauf. Um zu vermeiden, daß Flüssigkeit zeitweilig den umgekehrten Weg nimmt, befindet sich in dem Fallrohr der kleine Bremskegel B. Die Substanz wird in Pastillenform durch den Tubus S eingeworfen. Verbindung mit der Außenluft besteht durch ein Chlorcalcium-Rohr. Als Siede-Erleichterer dienen ca. 0.3 g Platintetraeder. Bei Verwendung von 4 ccm Lösungsmittel und 15–25 mg Substanz erhält man bei direkter Beheizung mit einem Mikro-Brenner auf einem Asbest-Drahtnetz Werte, deren Fehler meist nicht über –5% liegt. Die Werte fallen meist etwas zu niedrig aus, da immer ein gewisser Teil des Lösungsmittels unterwegs ist, ohne Substanz gelöst zu enthalten, z. B. am Kühler. Eine Molekulargewichts-Bestimmung dürfte mit diesem Mikro-Apparat leichter und schneller auszuführen sein als mit den gebräuchlichen Makro-Siedeapparaten³⁾. Als Schutz gegen Luft-Strömungen genügt ein einfacher Pappzylinder. Die Konstanz ist außerordentlich zufriedenstellend. Wiederholt wurde beobachtet,

¹⁾ Pregl, Quant. organ. Mikro-analyse, 2. Aufl., S. 194.

²⁾ Bull. de l'Acad. Polon. 1924; auf diesen Apparat machte mich Hr. G. Scheibe aufmerksam, dem ich an dieser Stelle auch für seine Ratschläge bestens danke.

³⁾ Der Apparat (D. R. G. M. 948287) wird komplett von der Firma Dr. Siebert & Kühn, Kassel, geliefert. Mit jedem einzelnen Stück wird vor der Abgabe eine Probe-Bestimmung ausgeführt, so daß ein einwandfreies Arbeiten gewährleistet ist.