

statt, hervorgerufen durch die Bildung des Na-Derivates des 3-Amino-pyridins; das Reaktionsgemisch beginnt zu sieden und bei 190° (Ölbad-Temperatur) Wasserstoff zu entwickeln.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt, mit HCl angesäuert, vom Cymol abgetrennt, stark alkalisch gemacht und mit je 300 ccm Äther 5-mal ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei der Destillation fiel uns, übereinstimmend mit Tschitschibabin, die enorme Flüchtigkeit der Verbindung auf. Der feste Rückstand wurde 1-mal aus Benzol umkrystallisiert; so wurden rein weiße Krystalle vom Schmp. 113° erhalten.

0.1196 g Sbst.: 0.2400 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O. — 0.0218 g Sbst.: 7.63 ccm N (21.5°, 732.5 mm, bei 24° nach Berl-Burghardt).

Ber. C 55.05, H 6.42, N 38.53. Gef. C 54.72, H 6.57, N 38.3.

Die Verbindung ist ziemlich luft-beständig, färbt sich aber an der Luft etwas grau. Die meisten Salze des 2.3-Diamino-pyridins sind in Wasser leicht löslich; schwer löslich ist das Pikrat (dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 262—264°).

Die Identität der Verbindung mit der von Tschitschibabin wurde mittels des mit Phenanthrenchinon erhaltenen gelben Kondensationsproduktes vom Schmp. 217° bewiesen.

Lwów (Lemberg), Laborat. für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule; April 1927.

### 365. F. Henrich und Walter Herold:

#### Beiträge zur Untersuchung und Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen (V. Mitteilung)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Universitätslaborat. in Erlangen.]

(Eingegangen am 29. August 1927.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der eine von uns (Henrich) eine Apparatur beschrieben, in der man den Stickstoff eines „Restgases“ durch Erhitzen mit einem Gemisch von 10 Tln. met. Calcium und 1 Tl. met. Natrium rasch und vollständig absorbieren kann. Diese Apparatur wurde dann später in Gemeinschaft mit G. Prell dadurch verbessert, daß wir an zwei wichtigen Stellen Quecksilber-Dichtungen anbrachten. Dadurch erhielt die Apparatur das in Fig. 1 wiedergegebene Aussehen.

Das von Stickstoff zu befreiende Gasgemisch wird durch das Phosphorpentoxyd-Rohr D in den völlig evakuierten Reaktionsraum eingeführt, wobei die Hähne 3 und 5 geschlossen sind und das Gemisch von 10 Tln. met. Calcium mit 1 Tl. met. Natrium durch den elektrischen Ofen H auf ca. 600—900° erhitzt ist. Die Absorption des Stickstoffs erfolgt sehr schnell und wird durch eine Zirkulation der Restgase über das heiße Metall rasch vervollständigt. Diese Zirkulation wird durch die Antropoffsche Quecksilber-Pumpe A in leicht ersichtlicher Weise dadurch bewerkstelligt, daß der Hahn 1 beim Pumpen zeitweise, die Hähne 3 und 5 dauernd geöffnet sind, während 2 und 6 geschlossen bleiben. Zuletzt bleibt das Gas im Reaktionsraum bis der Ofen erkaltet ist, und wird erst dann in das Eudiometerrohr gepumpt, gemessen und dann durch 1 eventuell in das Geißler-Rohr eingefüllt, wobei nur 2 geöffnet wird, die anderen Leitungen aber geschlossen bleiben.

<sup>1)</sup> Die 4 ersten Mitteilungen s. B. 53, 1940 [1920], 55, 3021, 3626 [1922], 56, 1259 [1923].

Diese Apparatur funktionierte gut, ließ sich aber in zwei Punkten noch wesentlich vereinfachen und verbessern. 1. Das Metallgemisch befand sich bisher in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das zum Schutze gegen das Eindrücken durch das Vakuum in ein Porzellanrohr oder besser Quarzrohr eingesetzt war. Dadurch wurde beim Erhitzen Silicium gebildet, wodurch ein Teil des Metalls für die Stickstoff-Absorption verloren ging und das Glasrohr für weitere Absorptionen unbrauchbar wurde. Das Einsetzen eines neuen Rohres erforderte ebenfalls Zeit. Wir versuchten es daher, das Metall statt in Glasröhren in Eisenröhren einzufüllen und vermieden dadurch die angeführten Nachteile. Dies Eisenrohr von ca. 1 cm lichter Weite und etwa 40 cm Länge wurde in einer Weise in das vom elektrischen Ofen umgebene Schutzrohr aus Porzellan oder Quarzglas eingesetzt, die aus Figur 2 ersichtlich ist. Auf den unteren Gummistopfen, der das Schutz-

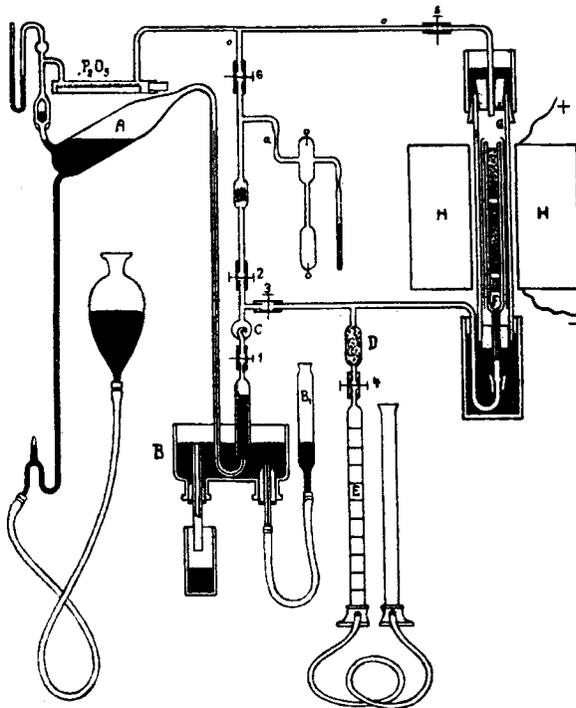


Fig. 1.

rohr verschließt, wird eine passend geschnittene Asbestplatte aufgelegt und darauf das Eisenrohr gesetzt, in das ein Teil des das Gas einleitenden Glasrohres hineinragt.

Dies Eisenrohr füllt man vor einem Versuch in folgender Weise: Zunächst wird 10 cm von unten eine 2 cm lange Spirale aus Eisendrahtnetz so in das Eisenrohr eingesetzt, daß sie fest darin haftet. Sie soll verhüten, daß met. Calcium herabfällt. Darauf folgt die Mischung von 10 Tln. met. Calcium mit 1 Tl. met. Natrium. Darüber bleibt ein leerer Raum von etwa 2 cm Höhe, um zu verhüten, daß sich das Calcium mit dem Kupferoxyd umsetzt. Nun folgt eine oxydierte Kupferspirale, die körniges Kupferoxyd bis

zum Ende des Ofens trägt. Dies so gefüllte Eisenrohr, regelrecht in das Schutzrohr eingesetzt, wird dann mit den zugehörigen Teilen der Gesamtapparatur durch die Quecksilberpumpe evakuiert. Gleichzeitig wird der elektrische Ofen in Gang gesetzt; er kann bis 900° erhitzt werden, doch darf das vom Stickstoff befreite Gas erst ausgepumpt werden, wenn der Ofen wieder stark abgekühlt oder erkaltet ist.

2. Ein zweiter Nachteil der bisherigen Apparatur war die offene pneumatische Wanne B (Fig. 1). Abgesehen davon, daß sie relativ viel Quecksilber benötigte, mußte sie verschoben werden, wenn das Volumen im Eudiometer abgelesen werden sollte. Damit war leicht ein Verspritzen des Quecksilbers verbunden. Wir versuchten deshalb, die pneumatische Wanne ganz auszuschalten und das Ende des Auspuffrohres der Quecksilberpumpe in ein Eudiometerrohr mit Niveaugefäß dicht einzusetzen, so daß diese beiden gewissermaßen die pneumatische Wanne bildeten. Das gelang nach einer Reihe von Versuchen in einer Weise, die aus Figur 3 ersichtlich ist. Das ganze Auspuffrohr der Pumpe mußte von seinem Ansatz

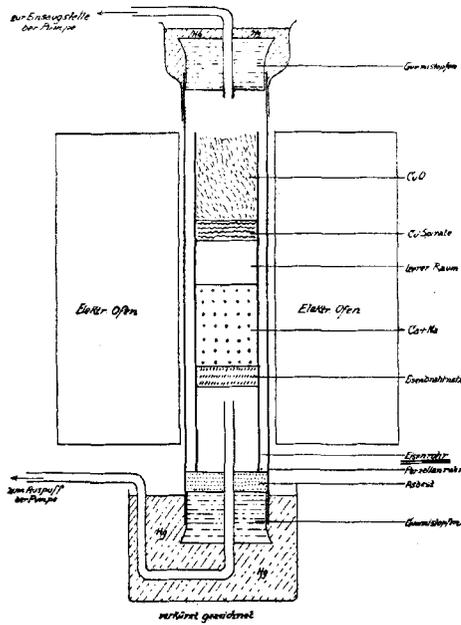


Fig. 2.

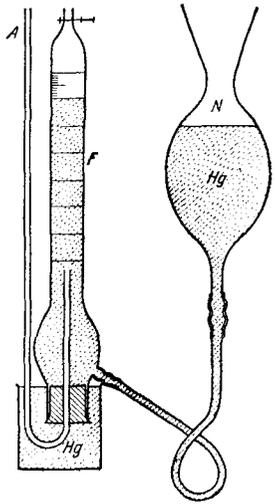


Fig. 3.

am Pumpenkörper bis zu seiner unteren Umbiegung 80–85 cm lang gemacht werden. Der Bogen dieser Umbiegung braucht nicht mehr als 2.5 cm breit zu sein, muß aber sorgfältig ohne Verengung ausgeführt werden. Das Ende des Auspuffrohres ist sogar zweckmäßig etwas erweitert, so daß das Gas beim Austritt auch nicht das geringste Hindernis findet. Die Länge der Umbiegung vom untersten Punkt bis zum Austritt des Gases beträgt 6–7 cm und ist so eingerichtet, daß sie in den unteren, birnenförmig erweiterten Teil des Eudiometerrohres bis zu der in Figur 3 angedeuteten Höhe geht. Die Einsetzung wird durch einen Gummistopfen bewerkstelligt, der mit der Verjüngung nach oben über das Ende des Auspuffs gestützt wird und in den Tubus der unteren Erweiterung des Eudiometerrohres paßt (s. Figur 3).

Das Ganze wird dann durch eine kleine Quecksilber-Wanne in ersichtlicher Weise gedichtet. Der zum Niveaugefäß des Eudiometerrohrs führende Rohr-ansatz muß genügend lang und mit sogen. Oliven versehen sein, damit der zum Niveaugefäß führende Gummischlauch dicht genug darüber gezogen werden kann. Erfahrungsgemäß kann hier Quecksilber-Dichtung entbehrt werden, wenn der Quecksilber-Spiegel nicht zu tief gesenkt wird, so daß die Niveaudifferenz in den beiden kommunizierenden Röhren nicht mehr als 20—25 cm beträgt. Man kann aber auch hier Quecksilber-Dichtung in folgender Weise herstellen: Man benutzt dann als Quecksilber-Reservoir den oberen Teil einer abgesprengten Flasche. Sie wird mit dem Hals nach unten gestellt und der Schlauch des Niveaugefäßes eventuell durch ein Glasrohr in den Hals eingepaßt. Man dichtet dann etwa noch vorhandene Zwischenräume innen und außen mit weißem Siegelack oder besser noch mit Picein. Den oberen Teil des so eingesetzten Niveauschlauchs verbindet man durch ein Glasrohr, das durch eine zweite, seitliche Durchbohrung des Gummistopfes geht, mit dem Eudiometerrohr.

Diese feste Verbindung von Eudiometerrohr mit dem Ende des Auspuffrohrs der Quecksilber-Pumpe hat sich vortrefflich bewährt. Wenn man dafür sorgt, daß das Eudiometerrohr ohne erhebliche Spannung festgeklemmt wird, hat die Pumpe einen erheblich festeren Halt, so daß sie weniger zerbrechlich ist als die gewöhnliche. Ein weiterer Vorteil ist der folgende: Bei der alten Anordnung muß das aus der Pumpe ausfließende Quecksilber von Zeit zu Zeit zurückgegossen werden, wobei ein Verspritzen geringer Quecksilber-Mengen oft nicht zu vermeiden ist. Jetzt genügt ein passendes Heben oder Senken des Niveaugefäßes am Eudiometerrohr oder an der Pumpe, um das Quecksilber in die Pumpe ohne den geringsten Verlust zurückzubefördern. Das bei gewissen Stellungen der Niveaugefäße stets fließende Quecksilber kann man dadurch zum Stillstand bringen, daß man bei geschlossenem Eudiometerhahn den Schlauch des zugehörigen Niveaugefäßes oder auch den Schlauch des zur Pumpe gehörigen Niveaugefäßes zuklemmt.

Da die Antropoffschen Pumpen billig sind und wenig Quecksilber erfordern, so empfiehlt es sich, bei Analysen, wo das Gas über Quecksilber aufgefangen werden muß, zwei Pumpen anzuwenden. Die eine dient zum Auspumpen des Gases aus den Reservoirs (z. B. wenn es in Glasröhren eingeschmolzen ist). Hier stülpt man über das Ende des umgebogenen Auspuffrohrs der Pumpe ein Gefäß von passender Größe, was bei uns ca. 110 ccm Inhalt hat, etwa 25 cm lang ist, in der Mitte eine Dicke von ca. 4 cm hat, sich am oberen Ende aber konisch verjüngt. Es läuft dann in eine Capillare aus, durch die es mit den Büretten verbunden werden kann. Durch ein seitliches Rohr ganz unten wird es durch einen Gummischlauch mit einem Niveaugefäß verbunden. Dies Gasauffanggefäß braucht nicht in ccm eingeteilt zu sein. Die zweite Pumpe ist mit einem sehr genauen, schmalen Eudiometerrohr verbunden, wie es oben beschrieben ist.

### **Beschreibung der Versuche.**

Mit der neuen Apparatur wurden zunächst Versuche bei Luft gemacht, um zu sehen, ob sie an Genauigkeit der früheren nicht nachsteht. Es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist. Wenn man nur 100 ccm Luft anwendet, so hinterbleiben nach der Absorption des Sauerstoffs und Stickstoffs der Luft stets 0.98—1.0 Vol.-Proz. Edelgas, während sich 0.94 Vol.-Proz. berechnen. Nun

wurden eine Reihe von Analysen, die größtenteils mit der Absorption von Stickstoff verbunden waren, ausgeführt: Zunächst die stark radioaktive Luft einer Höhle, dann der in Kalilauge unlösliche Rest einiger Gase, die mit dem Wasser natürlichen Quellen entströmen. Weiterhin trieben wir Gase aus einigen radioaktiven Mineralien und Verarbeitungsprodukten derselben aus, und endlich erhitzen wir einen Tektit aus Columbien und einen Moldavit von Korosoth in Böhmen auf rund 1000<sup>0</sup> und analysierten die daraus entstehenden Gase.

#### Analyse der Gase aus Glas-Meteoriten (Tektite).

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. O. Stutzer in Freiberg i. S., der mir reichliches Material dazu lieferte, untersuchte ich die Gase, die sich durch Erhitzen von Glas-Meteoriten entwickeln. Glas-Meteorite aus Columbien blähten sich schon auf, wenn man sie in der Gebläseflamme erhitzte; sie waren also relativ gasreich.

Um das Gas daraus auszutreiben, wandte ich zuerst folgende Apparatur an. Ein Porzellanschiffchen wurde in ein Porzellanrohr eingestellt und dies, horizontal liegend, in einem elektrischen Widerstandsofen von 20 cm Länge erhitzt. Das Porzellanrohr wurde mit einer Quecksilber-Luftpumpe verbunden und alle Verbindungen und Verschlüsse mit Quecksilber gedichtet. Dadurch hielt ein Vakuum von geringen Bruchteilen eines Millimeters längere Zeit sehr gut.

Um zu sehen, ob die Porzellanteile nicht schon für sich Gase abgeben und ob das Porzellanrohr bei der hohen Temperatur auch gasdicht ist, wurde die Apparatur zunächst ohne Beschickung auf die höchste Temperatur erhitzt, die mit dem Ofen zu erreichen war (ca. 1000<sup>0</sup>). Es zeigte sich, daß allmählich ganz beträchtliche Mengen von Gas bei diesem Blindversuch abgegeben wurden. Nach 3 Stdn. waren es 4.2 ccm (20<sup>0</sup>, 739 mm). Sie wurden ausgepumpt und die Hitze des Ofens weitere 4 Stdn. wirken gelassen. Nun hatten sich 2.4 ccm (20<sup>0</sup>, 739 mm) entwickelt, wie nach dem Auspumpen festgestellt wurde. Als dann die Hitze noch weitere 6 Stdn. wirkte, waren nach dem Auspumpen nochmals 3.8 ccm (21<sup>0</sup>, 741 mm) zu konstatieren. Als diese Gase analysiert wurden, zeigte es sich, daß sie in der Hauptsache aus CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> bestanden. Stickstoff war relativ wenig, Sauerstoff nur spurenweise vorhanden. Die erhitzten Porzellanteile des Apparates waren zwar noch ungebraucht, aber schon vor mehr als 20 Jahren angeschafft worden.

Wir machten nun einen analogen Blindversuch mit einem Rohr und einem Schiffchen aus Quarzglas. Diese gaben beim ersten Erhitzen auch etwas Gas ab, aber ganz erheblich weniger als die Porzellanteile. Nach mehrstündigem Ausglühen wurden nur etwa 0.2 ccm in 3 Stdn. entwickelt. Wir gaben nun 10 g Tektit aus Columbien in das Schiffchen der erkalteten Apparatur, evakuierten auf Kathoden-Vakuum und erhitzen dann im elektrischen Ofen auf ca. 1000<sup>0</sup>. Nach 2 Stdn. schien die Gasentwicklung aufzuhören, und wir pumpten nun 5.2 ccm Gas von 21<sup>0</sup> und 744 mm. Sie bestanden nach den Resultaten der Analyse aus 34.3 Vol.-Proz. CO<sub>2</sub>, 16.7 % CO, 32.3 % H<sub>2</sub>, 2 % O<sub>2</sub>, für geringe Mengen CH<sub>4</sub> waren Anhaltspunkte vorhanden. Ob auch geringe Mengen von Edelgasen beigemischt sind, das kann erst bei einem späteren Versuch mit mehr Material festgestellt werden. Der Rückstand im Quarzschiffchen war aufgebläht, aber nicht zusammengesmolzen, und es scheint nicht unmöglich zu sein, daß beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur noch mehr Gas abgegeben wird.

	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %	N <sub>2</sub> %	Edelgas %
Luft aus dem sogen. „Märchendom“ der Diadochithöhlen (sog. Feengrotten) bei Saalfeld (Thür.) .....	—	19.7	—	79.2	1.00 Argon u. Helium
Gas aus der linken Quelle der Diadochithöhlen (Feengrotten) bei Saalfeld (Thür.) .....	9.8	—	—	89.1	1.14 Argon u. Neon
Gas aus der radioaktiven Leichtwasserquelle d. Diadochithöhlen (Feengrotten) bei Saalfeld (Thür.) ....	5	—	—	94.0	1.14
In Kalilauge unlöslicher Teil der Gase der Kaiserquelle in Aachen ....	—	0.1	1.8	95.3	2.8 Argon u. Helium
Gas, das mit dem Wasser des Ludwigsbrunnens in Bad Homburg v. d. H. frei austritt .....	97.5	0.5	—	2.02	nicht bestimmbar
Gas, das mit dem Wasser des Karlsbader Sprudels entweicht .....	99.9	—	—		0.1
In Kalilauge unlöslicher Teil des frei aufsteigenden Gases des Sprudels zu Karlsbad (freier Wasserstoff war in keiner Weise nachzuweisen) .....	—	1.0	—	96.4	2.7 Argon u. Helium
Gas, das mit dem Wasser der Dorotheen-Quelle in Karlsbad entweicht .....	92.6	0.25	—	7.0	0.14 Argon u. Helium
In Kalilauge unlöslicher Teil der Gase des Sprudels zu Bad Nauheim ..	—	—	1.1	97.1	2.8 Argon u. Helium
Gas, das durch Erhitzen eines Monazitsandes mit Kaliumpyrosulfat erhalten und über Kalilauge aufgefangen wurde .....	—	12.8	29.5	48.1	9.6 wenig Argon, viel Helium
Gas, das durch Erhitzen eines radiumhaltigen Vanadinsandes mit Kaliumpyrosulfat erhalten und über Kalilauge aufgefangen wurde .....	—	—	64.0		36.1 wenig Argon und viel Helium
Gas, das aus einem an Radium angeereicherten Vanadinsand in gleicher Weise erhalten wurde .....	—	—	81.4		18.6 wenig Argon und viel Helium

In der gleichen Apparatur wurden in gleicher Weise noch 12 g des bekannten böhmischen Tektits „Moldavit“ erhitzt. Hier hatten sich nach  $2\frac{1}{2}$  Stdn. 8.8 ccm (von 20° und 738 mm) entwickelt. Die Analyse dieser Gasmenge bei gleicher Temperatur und gleichem Druck ergab: 12.6 Vol.-Proz. CO<sub>2</sub>, 33.1% CO, 41.1% H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> in sehr geringem Prozentsatz.

Bei den letzten zwei Versuchen war ein Eindringen von Luft während der Versuchsdauer in die Apparatur so gut wie ausgeschlossen. Die Versuche werden aber, wenn neues Material zur Verfügung steht, mit größeren Mengen wiederholt. Außerdem werden noch eine Anzahl von Tektiten, die Hr. Prof. Stutzer freundlichst zur Verfügung stellte, auf ihre Gasabgabe bei hoher Temperatur hin untersucht.

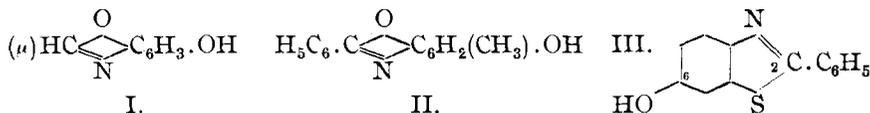
Die Untersuchung wurde mit Mitteln, die zum Teil die van't-Hoff-Stiftung zur Verfügung stellte, ausgeführt. Auch der Justus-Liebig-Gesellschaft möchte ich an dieser Stelle bestens danken.

### 366. F. Henrich und Walter Herold: Über Farbstoffe und andere Verbindungen aus 1-Methyl-2.6-dioxy-benzol.

[Aus d. Chem. Universitätslaborat. in Erlangen.]

(Eingegangen am 29. August 1927.)

Das 1-Methyl-2.6-dioxy-benzol ist ein Isomeres des Orcins, in dem sich die beiden Hydroxylgruppen auch in *m*-Stellung befinden. Bisher wurde es nur oberflächlich untersucht, weil es umständlich darzustellen ist<sup>1)</sup>. Es war von Interesse, festzustellen, ob es bei der Oxydation in schwach alkalischer Lösung auch orcein- und lackmus-ähnliche Farbstoffe bilden kann. In der folgenden Arbeit wird gezeigt, daß das wirklich der Fall ist, wenn auch nicht in der gleichen Weise wie beim Orcin. Außerdem konnte bei Derivaten dieses Phenols eine Gesetzmäßigkeit über das Auftreten von Fluoreszenz bei den Oxyderivaten des Benzoxazols von neuem bestätigt werden, die F. Henrich gefunden<sup>2)</sup> und mit seinen Schülern in einer Reihe von Fällen festgestellt hat<sup>3)</sup>. Diese Gesetzmäßigkeit lautet: Bei Derivaten des Oxy-benzoxazols (I) tritt in alkalischer Lösung dem Auge deutlich sichtbare Fluoreszenz auf, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind: 1. muß sich die Hydroxylgruppe im Kern in *p*-Stellung zum Stickstoffatom befinden. 2. muß die sogen.  $\mu$ -Stellung (nach der neueren Nomenklatur 2-Stellung) direkt mit einem Arylrest verbunden sein. Diese Gesetzmäßigkeit bestätigte sich auch hier bei dem Oxy-oxazol II wieder. — Walter



Buchler hat 1925 darauf hingewiesen<sup>4)</sup>, daß die gleiche Gesetzmäßigkeit auch für das 6-Oxy-2-phenyl-benzothiazol (III) gilt, während keine Fluoreszenz in alkalischer Lösung auftritt, wenn sich in 2-Stellung eine Methylgruppe befindet. Bei anderen Sechs-Fünfring-Kombinationen wie Benzimidazolen widerspricht bisher nichts der Gesetzmäßigkeit.

Diese Gesetzmäßigkeit kann bei Konstitutions-Bestimmungen wertvolle Dienste leisten und viel geschwinder eine Entscheidung geben als die sonst üblichen Methoden.

<sup>1)</sup> B. **17**, 1964 [1884], **37**, 1021 [1904].

<sup>2)</sup> B. **30**, 1104 [1897]; Monatsh. Chem. **19**, 483 [1898].

<sup>3)</sup> B. **54**, 2492 [1921], **55**, 3911 [1922].

<sup>4)</sup> Studien in der Benzthiazol-Reihe, S. 26, Vieweg & Sohn 1925.