

Amidoazobenzol	} gelb	Dioxyfluoresceogen	} gelb
Oxyazobenzol		Diamidofluoresceogen	unbekannt
Triamidazobenzol	braun	Rosanilin	
Trioxyazobenzol	unbekannt	Rosolsäure	roth.

Diese Betrachtungsweise der Farbstoffe gestattet uns, zu gewissen Farbstoffen correspondirende Farbstoffe zu suchen und selbst im Voraus einen gewissen Schluss auf die Farbe dieser Körper zu ziehen.

Dieses sind die Bemerkungen, die ich der Gesellschaft vorzulegen so frei bin. Ich kann mir nicht verhehlen, dass meine Erklärung vielfach ungenügend ist. So ist es mir namentlich bis jetzt nicht möglich gewesen, irgend welchen Schluss zu ziehen, welche Gruppen geeignet sind, als Chromophore zu wirken. Diesen, sowie einige andere Punkte werde ich bei weiterer Arbeit im Auge behalten, und wenn ich Resultate erzielle, der Gesellschaft darüber berichten. Leider gestatten mir die Verhältnisse nicht, der Aufgabe jenen Aufwand von Arbeitskraft zuzuwenden, den sie erheischt. Es ist dies mit ein Grund für meine heutige Publikation. Der Zweck derselben wäre erreicht, wenn es mir gelänge, auch andere Chemiker zur Untersuchung dieser für Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Frage anzuregen.

London, 24. Februar 1876.

149. Rudolph Bücking: Ueber Paroxybenzaldehyd.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von Hrn. Tiemann.)

Saytzeff¹⁾ hat bereits vor längerer Zeit durch Erhitzen von Anissäure mit Jodwasserstoffsäure unter Druck Paroxybenzoësäure und Jodmethyl dargestellt, und Graebe²⁾ hat gezeigt, dass eine analoge Spaltung eintritt, wenn man an Stelle der Jodwasserstoffsäure Chlorwasserstoffsäure anwendet.

Auf gleiche Weise musste man aus Anisaldehyd Paroxybenzaldehyd erhalten können; diese Voraussetzung ist durch das Experiment in willkommener Weise bestätigt worden.

Der zu den folgenden Versuchen verwandte Anisaldehyd wurde nach Rossels³⁾ Vorschrift durch Oxydation von Anisol (Anethol) dargestellt. Die mit Wasserdämpfen aus dem Oxydationsgemisch übergetriebene, noch unreine Verbindung löste man in Aether und schüttete die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von sau-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 129.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 148.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CLI, 25.

rem schwefligsauren Natrium. Die sich dabei in erheblicher Menge abscheidenden Krystalle der Natriumhydrosulfitverbindung des Anisaldehyds wurden auf einem Gazefilter gesammelt und durch Waschen mit Aether von jeder Spur anhaftenden unzersetzen Anethols befreit. Man vertheilte sie danach in Wasser und gewann durch Zersetzen mittelst Schwefelsäure reinen, um 250° (uncorrigirt) siedenden Anisaldehyd.

Dieser wurde behufs Darstellung von Paroxybenzaldehyd mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei $190 - 200^{\circ}$ in zugeschmolzenen Röhren digerirt. Man arbeitet am besten mit kleinen Mengen und beschickt zweckmässig je eine Röhre mit 5 Gr. Anisaldehyd, 12 Gr. Chlorwasserstoffsäure von 1.10 Vol. Gew. und $10 - 12$ Gr. Wasser. Wenn man die so eben angegebenen Verhältnisse und Bedingungen inne hält, so ist die Zersetzung nach 3 — 4stündigem Erhitzen beendet. Bei dem Aufschmelzen der Röhren entweichen dann reichliche Mengen eines mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases (Chlormethyl) und in denselben befinden sich ein rothes, sprödes, amorphes Harz und eine tief gelb gefärbte wässrige Flüssigkeit. Das erstere ist durch eine zu weit gegangene Zersetzung des Anisaldehyds entstanden; der gebildete Paroxybenzaldehyd ist zum grössten Theil in der wässrigen Flüssigkeit gelöst enthalten. Diese wurde durch Abgiessen und Filtriren von dem ausgeschiedenen Harz getrennt. Letzteres wurde zerkleinert und mit Wasser ausgekocht, um geringe Mengen darin vorhandenen Paroxybenzaldehyds ebenfalls in Lösung zu bringen. Den wässrigen Lösungen entzog man den Paroxybenzaldehyd durch Schütteln mit Aether, concentrirte die Aetherauszüge durch theilweises Abdestilliren des Aethers und schüttelte die concentrirte ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium. Der Paroxybenzaldehyd geht dabei vollständig in die letztere über; es scheiden sich jedoch keine Krystalle ab, da die Natriumhydrosulfitverbindung des Paroxybenzaldehyds in Wasser leicht löslich ist. Aus der wässrigen Lösung kann, nachdem man darin die so eben erwähnte Verbindung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt hat, durch Ausschütteln mit Aether leicht Paroxybenzaldehyd gewonnen werden. Derselbe bleibt bei dem Verdunsten des Aethers in meist roth gefärbten Krystallen zurück. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist die Verbindung farblos zu erhalten, nimmt aber bei längerem Stehen an der Luft wieder eine schwach röthliche Farbe an.

Paroxybenzaldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Er krystallisiert aus den genannten Lösungsmitteln in feinen, strahlig gruppirten Nadeln, welche trocken bei $111 - 112^{\circ}$ schmelzen, bei $106 - 107^{\circ}$ wieder erstarren und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Unter Wasser schmilzt die Substanz bereits bei etwa 60° .

Der Paroxybenzaldehyd besitzt einen charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch, er reducirt Silber aus einer schwach ammoniakalischen Silberlösung und bildet gut krystallisirende Alkalosalze. Seine wässrige Lösung nimmt, wenn man dieselbe mit einer geringen Menge Eisenchlorid versetzt, eine schmutzig violette Färbung an, welche durch Natriumcarbonatlösung unter Abscheidung von Ferrhydrat sofort zerstört wird.

Die Elementaranalyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	84	68.85 pCt.
H ₆	6	4.92 -
O ₂	32	26.23 -
	122	100.00.

Paroxybenzaldehyd wird in Lösung durch Oxydationsmittel nur schwierig, leichter durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydrat in Paroxybenzoësäure übergeführt, welche durch die Schmelzpunktsbestimmung, so wie durch die Eisenchloridreaction identificirt wurde.

150. Victor Meyer und Fr. Forster: Untersuchungen über Umlagerungen. I.

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. März von Hrn. V. Meyer.)

Im gegenwärtigen Entwickelungsstadium der organischen Chemie erscheint es von ganz besonderer Wichtigkeit, solche Reactionen näher zu studiren, bei welchen sogenannte Umlagerungen angenommen werden. Der Eine von uns hat deshalb die Arbeit von Demole: „Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe“ (diese Berichte VII), sowie einige nicht abgeschlossene Versuche über die Phenolsulfosäuren veranlasst, ferner eine Anzahl besonders auffallender Umlagerungerscheinungen unter gemeinsame Gesichtspunkte zusammenzufassen gesucht (Liebig's Ann. 180, S. 195, 197 ff.) Wir berichten heut über einige Experimentaluntersuchungen, welche sich auf Gegenstände aus dem genannten Gebiete beziehen, und bemerken, dass weitere Untersuchungen in der gleichen Richtung bereits begonnen sind.

Bildung von Salpetrigäthern- und Nitroverbindungen.

Die auffallende Thatsache, dass bei Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbernitrit stets neben den Nitroverbindungen auch die ihnen isomeren Salpetrigäther entstehen, ist von Tscherniak¹⁾ durch eine

¹⁾ J. Tscherniak, über tertiäres Nitrobutan, Liebig's Annalen 180, S. 157.