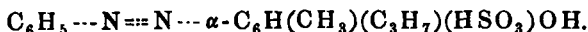


507. James H. Stebbins: Ueber die Einwirkung von Diazokörpern auf Alphathymolsulfosäure.

(Eingegangen am 12. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer Abhandlung über Alphathymolsulfosäure¹⁾ habe ich meine Meinung ausgesprochen, dass sich vielleicht Diazokörper mit Thymolsulfosäure verbinden lassen, um neue Farbstoffe darzustellen, und in dem Nachfolgenden erlaube ich mir der Gesellschaft meine Experimente in dieser Richtung vorzulegen.

Azobenzolalphathymolsulfosäure



9.3 g Anilin wurden in 22 g concentrirter Salzsäure gelöst, und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Zu diesem wurden unter fortwährendem Umrühren 7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser gelöst zugesetzt.

Das so dargestellte Diazobenzolchlorid wird nach und nach zu einer alkalischen Lösung von Alphathymolsulfosäure (23.6 g) gegeben.

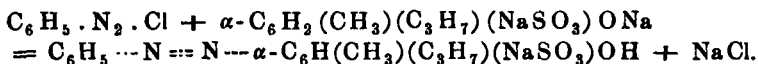
Augenblicklich fällt ein voluminöser Niederschlag von haarfeinen, gelben Krystallen aus, welcher das Natronsalz von Azobenzolalphathymolsulfosäure darstellt.

Der Niederschlag wurde in heissem Wasser aufgenommen und von einer schwarzem Theer ähnlichen Flüssigkeit, welche sich während des Kochens gebildet hatte, abfiltrirt.

Das klare Filtrat scheidet beim Erkalten das Natronsalz als ein Haufwerk von kleinen, gelben haarfeinen Krystallen ab, welche auf einem Filter gesammelt, gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurden. Im trocknen Zustande zeigen diese Krystalle einen gelben, metallischen Glanz. Beim Erhitzen über 100° C. verwandelt sich ihre gelbe Farbe in eine braune, aber dabei verlieren sie nichts von ihrer tinktorialen Kraft.

Diese Verbindung ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und färbt Schaafwolle in saurem Bade schön gelb.

Die Entstehung dieser Körper geht auf folgende Weise vor sich:



Eine Verbrennung der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Gefunden	
C	53.77 pCt.
H	5.17 -
N	8.71 -

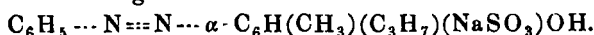
¹⁾ Journal of the American. Chem. soc. f. 1881.

	Berechnet	
C ₁₆	192	53.93 pCt.
H ₁₇	17	4.79 -
N ₂	28	7.86 -
S	32	8.98 -
Na	23	6.46 -
O ₄	64	17.98 -
	356	100.00 pCt.

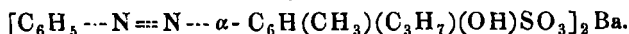
Ferner ergaben 0.2060 g Substanz 0.1350 g BaSO₄, oder

	Gefunden	Theorie
S	8.99	8.98 pCt.

Versucht man nun diese Zahlen zu interpretiren, so ist man auf folgende Formel hingewiesen:



Baryumsalz



Diese Substanz fällt aus der wässerigen Lösung durch Behandeln des Natronsalses mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum als ein gelber Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, ein paar Mal mit Wasser gewaschen und endlich in kochendem Wasser aufgelöst wird. Beim Erkalten der wässerigen Lösung krystallisirt sofort das Baryumsalz in haarfeinen Nadeln aus.

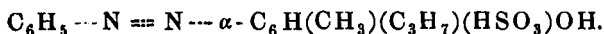
Dieses ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer in heissem Wasser, dagegen aber leicht in 90procentigem Alkohol löslich.

Eine Baryumbestimmung der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

0.0902 g Substanz hinterliessen 0.0238 g Asche, woraus sich berechnet:

	Gefunden	Theorie
Baryum	18.35	18.40 pCt.

Die freie Säure



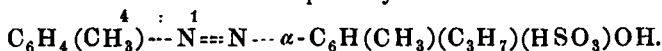
Wird ein Theil des Natronsalses in kochendem Wasser aufgelöst und mit Salzsäure gesättigt, so fällt die freie Säure als ein rother Niederschlag aus, welcher im trocknen Zustande einen prachtvollen, goldrothen, metallischen Glanz annimmt.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, in heissem Wasser gelöst, und von einem schwarzen Harz abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt die freie Säure in kleinen, gelben, sechsseitigen Prismen aus, die bei 215.75° C. unter vollständiger Zersetzung schmelzen. Erhitzt man die Substanz auf Platinblech, so brennt sie mit

einer rothen Flamme und hinterlässt einen äusserst schwer verbrennbaren Kohlenstoffrückstand.

Dieser schöne Farbstoff, obgleich von keinem technischen Werth, unterstützt vollständig die Theorie, die ich im Anfang dieser Abhandlung aufgestellt habe, nämlich, dass sich Diazokörper mit Thymolsulfosäure verbinden lassen. Durch Behandlung dieser Substanz mit reducirenden Agentien, wie Zinkstaub, spaltet sich jedenfalls der Farbstoff in Anilin und Amidothymolsulfosäure. Ich habe aber nur kleine Spuren von Anilin auffinden können, welche durch ihre Chlorkalkreaktion leicht zu prüfen sind.

Paraazotoluolalphathymolsulfosäure



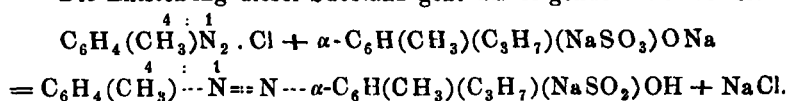
10.8 g Paratoluidin wurden mit Kaliumnitrit und Salzsäure diazotirt und das so erhaltene Paradiazotoluolchlorid mit 23.6 g alphathymolsulfosaurem Natron behandelt.

Sofort fällt ein voluminöser, gelber Niederschlag aus, welcher auf ein Filter gebracht, ein paar Mal mit Wasser gewaschen und endlich in heissem Wasser gelöst wird, wodurch ein partielles Zersetzen stattfindet.

Das Filtrat scheidet nach dem Erkalten das Natronsalz als einen in haarfeinen, gelben Nadeln krystallisirenden Körper aus.

Dieser ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen aber leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich.

Die Entstehung dieser Substanz geht auf folgende Weise vor sich:



Diese Substanz, wie die vorhergehende, erleidet partielle Zersetzung beim Kochen mit Wasser und deswegen konnte ich die freie Säure nicht darstellen.

Azoxylolalphathymolsulfosäure



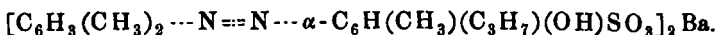
Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Diazoxylolchlorid (ein Molekül) auf eine alkalische Lösung von alphathymolsulfosaurem Natron (1 Molekül) erhalten.

Der sich ausscheidende, voluminöse, braune Niederschlag des Natronsalzes wird auf ein Filter gebracht und zuletzt in kochendem Wasser aufgelöst.

Die so erhaltene Lösung wird von einem schwarzen Harz abfiltrirt und das Filtrat sich selbst überlassen, welches sich beim Erkalten zu einer schleimartigen Masse zusammenzieht; und als es keine

Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde die Hälfte in heissem Wasser gelöst und, mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum versetzt, als ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde tüchtig mit Wasser gewaschen und endlich in heissem 90 procentigen Alkohol gelöst.

Baryumsalz

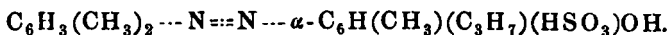


Das Baryumsalz erhält man, wie schon angeführt worden ist, durch Behandeln des Natronsalzes mit Chlorbaryum, welches aus Alkohol in zwei Formen krystallisirt, nämlich bei raschem Verdunsten der alkoholischen Lösung geseht die ganze Masse zu einem Haufwerke kleiner, haarfeiner, gelber Nadeln, dagegen aber erhält man bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung kleine, citronengelbe Blättchen.

Eine Baryumbestimmung, der bei 100° C. getrockneten Substanz, ergab:

	Gefunden	Theorie
Baryum	15.42	15.92 pCt.

Die freie Säure



Die freie Säure wird durch Behandeln einer concentrirten Lösung des Natronsalzes mit Salzsäure als ein voluminöser, rothbrauner Niederschlag erhalten. Dieser wurde auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und zuletzt mit kochendem Wasser behandelt, in welchem er nur schwer löslich ist.

Die so dargestellte Lösung wurde von einem schwarzen Harz abfiltrirt und sich selbst überlassen, wonach beim Erkalten die freie Säure als ein in feinen, gelben Nadeln krystallisirender Körper ausfällt.

Die grosse Unbeständigkeit dieser drei Substanzen könnte zu dem Schluss Veranlassung geben, dass die ($\cdots \text{N} \equiv \text{N} \cdots$) Gruppe nur sehr schwach an die zwei Benzolkerne gebunden sei, weil sie bei blossen Kochen unter Stickstoffentwicklung sich zersetzen.

Substanzen von dieser Natur könnte man vielleicht als Diazoverbindungen auffassen, aber meiner Meinung nach ist das einfache Zersetzen beim Kochen mit Wasser kein hinreichender Beweis, um sie zu dieser Classe zu zählen.

Ich möchte noch hier erwähnen, dass diese Verbindungen an Löslichkeit verlieren, je mehr sie an Molekulargewicht gewinnen, was vielleicht ein Beweis für ihre Unbeständigkeit ist.

Diese Farbstoffe haben alle dieselbe gelbe Schattirung, während die correspondirenden Farbstoffe, aus Phenol und Naphtol erhalten,

gewöhnlich um so dunkler sind, je mehr sie an Molekulargewicht zunehmen.

Man wird daher leicht einsehen, dass sich Diazoverbindungen mit Thymolsulfosäure leicht verbinden lassen, dass aber die so erhaltenen Substanzen sich bei Gegenwart von kochendem Wasser leicht zersetzen.

New-York, 9. November 1881.

508. J. W. Brühl: Ueber die Molekularrefraktion der Methacryl- und der Crotonsäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung der flüssigen Methacrylsäure (Schmelzpunkt 16°) habe ich bereits vor zwei Jahren mitgetheilt¹⁾. Es war interessant, das Lichtbrechungsvermögen einer isomeren ungesättigten Säure kennen zu lernen, als welche sich die leicht zugängliche gewöhnliche Crotonsäure darbietet. Da diese Substanz fest ist und erst bei 72° schmilzt, so standen zwei Wege zur Bestimmung ihres Brechungsvermögens im flüssigen Zustande offen: Die Untersuchung von Lösungen oder von flüssigen Combinationsprodukten. Herr Gladstone hat zwar gezeigt²⁾, dass in der Regel die Molekularrefraktion von festen Körpern aus ihren Lösungen mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden kann. Von anderer Seite ist dagegen unzweifelhaft nachgewiesen worden³⁾, dass auch solche Fälle vorkommen, wo das Brechungsvermögen von Lösungen nicht der procentischen Zusammensetzung proportional ist, und grade bei Mischungen oder Lösungen von Säuren ist diese Beobachtung gemacht worden. Die Ermittlung der Molekularbrechung des gelösten Bestandtheiles muss in diesem Falle zu einer sehr umständlichen Operation werden und ich zog es daher vor, den weit einfacheren und jedenfalls auch genaueren zweiten Weg einzuschlagen. Ich habe also eine flüssige Crotonsäureverbindung dargestellt und zwar den Aethyläther, und die Constanten dieses Körpers bestimmt. Aus demselben lässt sich die Molekularrefraktion der reinen Crotonsäure im flüssigen Zustande ohne Weiteres ableiten.

Die zur Untersuchung benutzte Crotonsäure war in der Kahlbaum'schen Fabrik aus holzessigsaurem Kalk, in welchem sie sich

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2135 und Liebig's Ann. Bd. 200, S. 139.

²⁾ Chem. Soc. Journ. 3, p. 108; Lond. Roy. Soc. Proc. 16, 439 u. a. a. O. 18, 9.

³⁾ Landolt, Poggendorff's Ann. 117, 368 u. f.; van der Willigen, Arch. néerland. 3, 122.