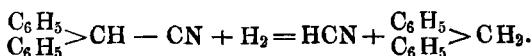
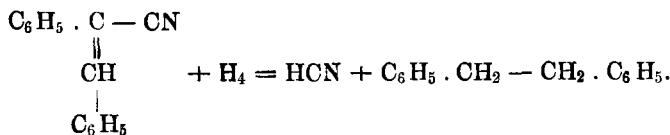


Da es auf keine Weise gelang, fette Radicale in das Molekül des Nitrils einzuführen, während dies mit Benzyl leicht gelingt, versuchte ich auch die Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf ein Gemisch des Nitrils mit Natriummethyl. Ich erhielt aber als Hauptproduct nur *p*-Dinitrostilben, welches ohne Mitwirkung des Nitrils entstanden war. Nebenbei entstanden kleine Quantitäten anderer Produkte, welche wohl den gesuchten Körper enthalten mögen, jedoch in so kleinen Mengen, dass sie gegen diejenige des Hauptproducts ganz zurücktreten.

Bei der Reduction des Nitrils mit Natrium und Amylalkohol erhielt ich nicht, wie ich erwartete, ein Amin, sondern in reichlicher Menge Diphenylmethan; die Reaction war also nach dem Schema verlaufen:



Ein ähnliches Verhalten ergab mir auch das von V. Meyer aufgefundene, so leicht zugängliche Phenylzimmtsäurenitril, welches ich ebenfalls der Reduction mit Natrium und Amylalkohol unterwarf. Statt eines Amins erhielt ich in reichlicher Menge Dibenzyl, gemäss der Gleichung:



Heidelberg, Universitätslaboratorium.

577. Eug. Lellmann und B. Arnold: Ueber intramolekulare Bildung einer Azogruppe.

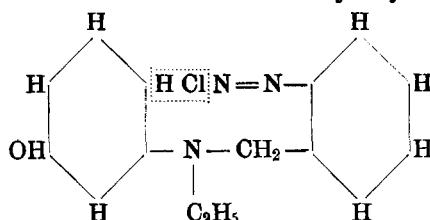
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. November; mitgetheilt von Herrn W. Will.)

Unlängst haben Lellmann und Boye¹⁾ gezeigt, wie einerseits ein Farbstoff durch eine intramolecular verlaufende Reaction entfärbt und andererseits ein solcher gebildet werden kann, indem eine Diazo-salzgruppe mit einem in demselben Molekül enthaltenen Phenolrest

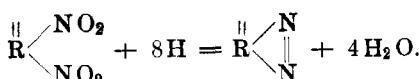
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1374, 1781.

reagirt. Dieser letztere Vorgang bestand in dem Austritt von Salzsäure aus dem Diazochlorid des *o*-Amidobenzyläthylmetaamidophenols:



und führte zu einem Farbstoff, der als Azobenzyläthylamidophenol bezeichnet wurde.

Im Anschluss an diese Beobachtungen haben wir nun versucht, auch andere Reactionen, die bisher nur durch Wechselwirkung von zwei Molekülen zu Stande kamen, innerhalb eines Moleküls auszuführen, in dem wir, wie oben, in dieses eine Molekül diejenigen reagirenden Atomgruppen hineinbrachten, die sonst in verschiedenen Molekülen enthalten zu sein pflegen. So gelang es nun, durch Reduction gewisser Dinitrokörper die Azogruppe zu erzeugen nach dem allgemeinen Ausdruck:



Als Ausgangsmaterial diente uns das *o*-Dinitrobenzylamin, dessen Darstellungsweise und Eigenschaften später beschrieben werden sollen.¹⁾ Dieser Körper lässt sich mit Natriumamalgam reduciren, besser gelingt die Reduction indessen mit einer alkalischen Lösung von Zinchlorür, indem man die berechnete Menge derselben unter Schütteln allmählich in eine heiße alkoholische Lösung des *o*-Dinitrobenzylamins eingesetzt. Hierbei scheiden sich sehr bald kleine gelbliche Nadeln ab, die wir abfiltrirten und mit Wasser auswaschen. Die neue Verbindung zeigte noch basische Eigenschaften, so dass wir sie zuvörderst in heißer, ziemlich starker Salzsäure lösten und beim Erkalten der Flüssigkeit ein in orangefarbenen, feinen Nadeln kristallisirendes Chlorhydrat erhielten. Dieses haben wir analysirt und nach der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt gefunden:

I. 0.2800 g ergaben 0.1470 g Chlorsilber.

II. 0.1978 g ebenso 0.1080 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
	I.	II.
Cl	13.27	13.29
		13.40 pCt.

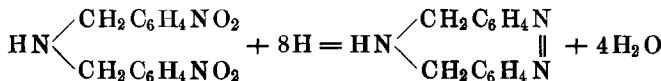
¹⁾ Gabriel und Jansen (Diese Berichte XXIV, 3093) haben mittlerweile dieselbe Base dargestellt.

Erhitzt man das feste Chlorhydrat mit verdünnter Sodalösung, so gewinnt man, ohne dass eine Einwirkung deutlich sichtbar wäre, die freie Base in kleinen orangefarbenen Nadelchen, die bei 230° schmelzen und sich in Alkohol sehr schwer, leichter in Benzol lösen. Die basischen Eigenschaften der Substanz sind gering, denn schon beim Erwärmen auf 80° verliert das Chlorhydrat neben Wasser alle Salzsäure, so dass eine Bestimmung des ersten unausführbar erscheint. Die salzaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein undeutlich krystallisirendes Platinat. Auch die Verbrennung der Base ergab für die Formel C₁₄H₁₃N₃ stimmende Werthe:

- I. 0.1488 g ergaben 0.4110 g Kohlendioxyd und 0.0768 g Wasser.
 II. 0.1610 g ergaben 0.4434 g Kohlendioxyd und 0.0674 g Wasser.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C 75.30	75.26	75.04 pCt.
H 5.83	5.73	4.63 ▶

Hiernach hat sich die Substanz folgendermaßen aus dem *o*-Dinitrodibenzylamin gebildet:



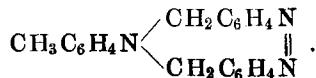
Der Körper kann demnach

o-Azodibenzylamin

genannt werden, obwohl die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig bisher schwankende Resultate ergab.

Die Verbindung besitzt, wie zu erwarten war, keine färbenden Eigenschaften.

Die Reaction ist in einem ähnlichen Falle ebenfalls gelungen, denn wie Herr N. B. Mayer im hiesigen Institute fand, erhält man aus dem *o*-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin das *p*-Tolyl-*o*-azodibenzylamin von der Formel:



Die durch die Gefrierpunktserniedrigung ermittelte Molekulargrösse stimmt mit dieser Formel überein.

Weitere Mittheilungen hierüber werden später folgen.

Zu vorstehender Mittheilung werde ich jetzt schon durch eine soeben erschienene Abhandlung des Herrn E. Täuber¹⁾ veranlasst,

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3081.

dem in analoger Weise die Bildung von Azokörpern aus *o*-Dinitro-diphenyl und Dinitrobenzidin gelang, und ich möchte mir hiermit die ungestörte Fortführung von Untersuchungen sichern, die sich an die oben mitgetheilten anschliessen und die ganz allgemein festzustellen bezwecken, wie zwei in einem Molekül enthaltene Nitrogruppen zu einander stehen müssen, um die intramolekulare Bildung einer Azo-gruppe zu ermöglichen.

L.

578. F. Kohlrausch: Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser¹⁾.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von dieser Arbeit, deren wesentliche Resultate ich am 26. Juni in der Sitzung des physikalisch-medicinischen Vereins zu Strassburg mitgetheilt habe, und welche ausführlich in den Annalen der Physik und Chemie erscheinen wird, erlaube ich mir hier einen Auszug zu geben.

Zu den Fragen, welche sich auf die Löslichkeit des Glases beziehen, gehören die folgenden, welche theilweise bereits in den Untersuchungen von Emmerling, Mylius, Mylius und Förster, E. Pfeiffer, Schott, Stas, Warburg und, Ihmori, R. Weber und vielleicht noch manchen Anderen gelegentlich aufgeworfen und behandelt worden sind.

Welchen Einfluss hat:

1. die Zusammensetzung des Glases?
2. seine Zubereitung, also die Temperatur und die Dauer des Zusammenschmelzens, die Kühlung, etwa auch das Alter?
3. Wie verhalten sich geblasene zu geschliffenen oder geätzten Oberflächen?
4. Welchen Einfluss haben Zusätze zum Wasser, insbesondere Alkalien und Säuren?
5. Welche Stoffe gehen in Lösung?
6. Geht die Glaslösung so langsam und hartnäckig vor sich, weil schwer lösliche Körper abgegeben werden oder weil leicht lösliche aus dem Glase herausdiffundieren, oder beides?

¹⁾ Das Erscheinen der obigen, rechtzeitig für Heft 17 eingegangenen Mittheilung ist durch den Setzerausstand verzögert worden. Die Redaction.