

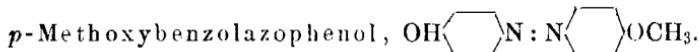
Während die Ueberführung des *m*-Oxybenzaldehyds in ein Tribrom- und Trichlor-Derivat mit Leichtigkeit gelingt, bietet die Jodirung des Aldehyds Schwierigkeiten, da je nach den Versuchsbedingungen sehr verschiedenartige Producte entstehen, deren Natur erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden muss.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

### 21. M. Krause: Ueber einige Oxyazokörper.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Die nachstehend beschriebenen Oxyazoverbindungen sind gleichfalls als Material für kryoskopische Forschungen<sup>1)</sup> dargestellt worden.

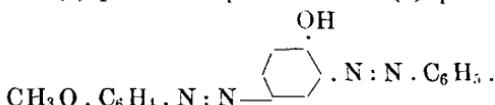


Ein Molekül salzsaurer *p*-Anisidin wurde in 1½ Molekülen concentrirter Salzsäure gelöst und mit einem Molekül Natriumnitrit diazotirt. Die Verdünnung der Diazolösung und der Phenollösung wurde so gewählt, dass auf je 1 g Anisidin, sowie auf je 1 g Phenol 25 ccm Wasser angewendet wurden. Die Diazolösung tropfte unter fortwährender Kühlung und Umrühren in die auf — 5° abgekühlte, alkalische Phenollösung, welche die dem angewandten Anisidin äquimolekulare Menge Phenol und vier Moleküle Aetznatron enthielt. Das Gemisch wurde vom Harz, das nur in sehr geringer Menge entstanden war, abfiltrirt und mit Kohlensäure gefällt. Der fleischfarbige Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Der so erhaltene Azokörper krystallisiert in carminrothen, schönen, glitzernden Blättchen, die sich bei 110° orangegelb färben und bei 142° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Chloroform, schwer in einem Gemisch von Benzol und Ligroin, aus dem man derbe Krystalle erhält.

0.0664 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 759 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 12.28. Gef. N 12.54.

Benzolazo-(2)-*p*-methoxybenzolazo-(4)-phenol-(1),



10 g des eben beschriebenen Monoazokörpers und 7 g Aetznatron wurden in 790 g Wasser gelöst und auf — 5° abgekühlt; hierzu tropfte

<sup>1)</sup> Vgl. Auwers und Orton, Zeitschr. phys. Chem. 21, 355.

unter ständigem Umrühren eine verdünnte, salzaure Lösung von einem Molekül Diazobenzolchlorid. Das Gemisch blieb über Nacht in der Kältemischung. Am anderen Tage wurde abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig mit Eisessig fast neutralisiert und mit Kohlensäure gefällt. Nach öfterem Umkristallisiren aus verdünnter Essigsäure gewann man schöne, glänzende, chokoladenbraune Nadeln vom Schmp. 117°.

Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin, Xylol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol.

0.1429 g Sbst.: 22.6 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{19}H_{16}N_4O_2$ . Ber. N 16.87. Gef. N 17.50.

Benzolazo-(2)-*p*-äthoxybenzolazo-(4)-phenol-(1),  
 $C_6H_3(OH)(N_2 \cdot C_6H_5)(N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5)$ .

Zur Gewinnung dieses Körpers wurde zunächst das bekannte, von Jacobson und F. Meyer<sup>1)</sup> beschriebene *p*-Aethoxybenzolazophenol aus *p*-Phenetidin auf dieselbe Weise, wie der *p*-Methoxykörper dargestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus verdünnter Essigsäure wurde der Monoazokörper in analoger Weise durch Verkupplung mit Diazobenzolchlorid in den gewünschten Disazokörper umgewandelt. Die Flüssigkeit wurde am anderen Tage von Verunreinigungen abfiltrirt, neutralisiert, mit Kohlensäure gefällt und der Niederschlag aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Der Körper bildet braungelbe Krystalle, die bei 142° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich, wie die der Methoxyverbindung.

0.1827 g Sbst.: 26.1 ccm N (14°, 752 mm).

$C_{20}H_{18}N_4O_2$ . Ber. N 16.18. Gef. N 16.62.

*o*-Methoxybenzolazophenol,  $OH\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_2\text{N:N}\left(\text{C}_6\text{H}_4\right)_2OCH_3$ .

Der Körper wurde auf analoge Weise, wie die vorher beschriebene *p*-Verbindung gewonnen. Das Combinationsgemisch wurde nach einigen Stunden filtrirt, und aus dem Filtrat durch Kohlensäure der gelbe Azokörper ausgefällt. Aus verdünnter Essigsäure schieden sich prachtvolle, braungelbe, diamantglitzernde Krystalle vom Schmp. 146—147° ab. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, Chloroform und Ligroin.

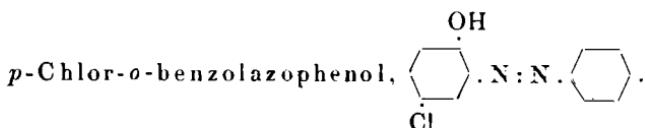
0.2748 g Sbst.: 30 ccm N (16.5°, 754 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_2$ . Ber. N 12.28. Gef. N 12.58.

Verschiedene Versuche, aus diesem *o*-Methoxybenzolazophenol den Disazokörper auf analoge Weise, wie die erwähnten *p*-Disazokörper herzustellen, blieben erfolglos. Ebenso gelang es nicht, aus dem *o*-Aethoxybenzolazophenol durch Combination mit Diazobenzolchlorid

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 215.

den entsprechenden Diazokörper herzustellen; denn obwohl in starker Verdünnung und unter guter Kühlung gearbeitet wurde, verharzte das Reactionsgemisch regelmässig in kurzer Zeit.



Vier Moleküle Aetznatron wurden mit einem Molekül *p*-Chlorphenol in der 50-fachen Menge Wasser gelöst. Zu dieser stark alkalischen, gut gekühlten Lösung tropfte unter Umrühren eine Lösung von einem Molekül Diazobenzolchlorid. Das Gemisch blieb mindestens zwei Stunden in der Kältemischung. Darauf wurde vom Harz abfiltrirt und der röthliche Azokörper mit verdünnter Essigsäure gefällt. Aus heisser, verdünnter Essigsäure erhielt man schöne, rothgelbe Nadeln vom Schmp. 110—111°.

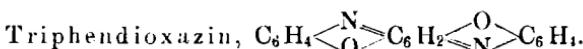
Der Körper ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, Chloroform und Ligroin.

I. 0.1144 g Sbst.: 13.25 ccm N (26°, 750 mm).

II. 0.0675 g Sbst.: 0.0412 g AgCl.

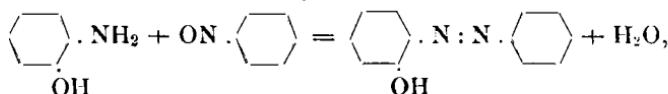
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>O. Ber. N 12.04, Cl 15.28.

Gef. » 12.70, » 15.10.



Wie von Auwers und Röhrig<sup>1)</sup> mitgetheilt worden ist, entstehen durch Combination von Nitrosobenzol mit *o*-Amidophenolen neben *o*-Oxyazokörper Derivate des Triphendioxazins.

Als ich nach der Gleichung:



das *o*-Oxyazobenzol darzustellen versuchte, erhielt ich ausschliesslich Triphendioxazin.

Der Versuch wurde folgendermaassen angestellt: 5 g Nitrosobenzol wurden in Eisessig gelöst und hierzu eine ziemlich concentrirte Lösung von 5 g *o*-Amidophenol hinzugeschüttet. Je nach der Temperatur der Lösungen fiel nach einiger Zeit eine grössere oder kleinere Menge eines dunkelvioletbraunen Körpers aus. Der Körper wurde an der Saugpumpe abfiltrirt und mit Aether nachgewaschen.

Die Analyse sowohl als auch die Eigenschaften des Körpers ergaben, dass es nicht das gewünschte *o*-Oxyazobenzol war, sondern

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 988. Siehe auch O. Fischer und Hepp, diese Berichte 23, 2788 und O. Fischer und Jones, diese Berichte 27, 2785.

das zuerst von O. Fischer und P. Seidel dargestellte Triphen-dioxazin.

Dieselben erhielten den Körper dadurch, dass sie durch eine concentrirte Lösung von *o*-Amidophenol während des Erwärmens am Rückflusskühler Luft durchleiteten.

Die von mir erhaltene Ausbeute betrug ca. 65—80 pCt. der Theorie und dürfte die Seidel'sche Ausbeute erheblich übertreffen. Aus Xylol erhielt ich den Körper in prächtig stahlblauen bis dunkel-violetten Nadelchen, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe lösten.

0.2214 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{18}H_{10}N_2O_2$ . Ber. N 9.88. Gef. N 9.69.

Der abgeschiedene Körper wurde abfiltrirt, und das Filtrat, das möglicherweise den gewünschten *o*-Oxyazokörper enthalten konnte, weiter verarbeitet. Die stark essigsaurer Lösung wurde über Natronkalk in einen Vacuumexsiccatore gestellt. Nach ungefähr vier Wochen hatten sich am oberen Rande des Becherglases grünliche, metallisch glänzende Nadeln abgeschieden. Dieselben waren sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und leicht löslich in Eisessig. Die geringen Mengen gestatteten jedoch weder den Körper umzukristallisieren, noch ihn zu analysiren.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

## 22. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.

[8. Mittheilung!].

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. L. Buchner.)

Die Thatsache der zellenfreien Gärung wird jetzt, zumal wieder bestätigende Mittheilungen von anderer Seite vorliegen<sup>2)</sup>), wohl allgemein anerkannt. Dagegen ist von Neuem Streit entstanden, ob in dem gärkräftigen Hefepresssaft als Träger der Gärwirkung anzusprechen

<sup>1)</sup> Die folgenden Untersuchungen sind im hygienischen Institut der Universität München ausgeführt.

<sup>2)</sup> H. Will, Zeitschr. ges. Brauwesen 21 (1898); H. Lange, Wochschr. f. Brauerei 15 (1898), 377; A. Wroblewski, Anzeiger Akad. Wissensch. in Krakau, Nov. 1898. — Bezüglich der letzterwähnten Mittheilung, von welcher Referate diese Berichte 31, 3218 und im Ctrlbl. physiol. Chem. 12, No. 21, erschienen sind, muss bemerkt werden, dass Hr. Wroblewski sich nicht mit einer Nachprüfung der Angaben über zellenfreie Gärung begnügt, sondern eine ausführliche chemische Untersuchung des Hefe-