

berechneten Gehalt abweicht. Weitere Forschungen sind aber nöthig, um die Beziehung dieser Substanz zum Cymidin festzustellen.

Ein erfolgloser Versuch, den Siedepunkt des Nitrocymols zu bestimmen, ist bereits angeführt worden. Das Destillat von dieser Operation war leichter, als wie Wasser, und hatte die Farbe und das allgemeine Ansehen des  $\alpha$ -Cymols; beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure im Eisgemisch bildete sich eine Substanz, welche eine genaue Uebereinstimmung mit  $\alpha$ -Nitrocymol zeigte.

Das Nitrocymol und das Cymidin, deren Bildung in dieser Abhandlung beschrieben worden ist, vervollständigen die Reihe der Nitroproducte und Basen der Benzolkohlenwasserstoffe, wie aus folgender Tabelle erhellt :

Kohlenwasserstoffe		Nitroproducte		Basen	
Benzol	$C_{12}H_6$	Nitrobenzol	$C_{12}H_5NO_4$	Anilin	$C_{12}H_7N$
Toluol	$C_{14}H_8$	Nitrotoluol	$C_{14}H_7NO_4$	Toluidin	$C_{14}H_9N$
Xylol	$C_{16}H_{10}$	Nitroxylol	$C_{16}H_9NO_4$	Xylidin	$C_{16}H_{11}N$
Cumol	$C_{18}H_{12}$	Nitrocumol	$C_{18}H_{11}NO_4$	Cumidin	$C_{18}H_{13}N$
Cymol	$C_{20}H_{14}$	Nitrocymol	$C_{20}H_{13}NO_4$	Cymidin	$C_{20}H_{15}N$

Der Verfasser dieser Abhandlung wünscht zum Schlufs noch Herrn Alfred Noble, der ihm bei diesen Versuchen werthvolle Hülfe geleistet hat, seinen Dank auszudrücken.

---

### III. Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins; von Alfred Noble.

---

Bei der Ueberführung von Nitrobenzol in Anilin nach Béchamp's Modification des Zinin'schen Verfahrens beobachtete ich einige Erscheinungen, welche ich mir hier mitzutheilen erlaube.

Béchamp's Methode besteht in der Reduction des Nitrobenzols durch eine Mischung von Eisenfeilspähnen und Essigsäure. Sein Verfahren zeichnet sich aus durch die Leichtigkeit, mit der die Verwandlung des Nitrobenzols von Statten geht, während das von Zinin angewendete Reducionsmittel, der Schwefelwasserstoff, wie jeder Chemiker weiß, langsam und äußerst unvollkommen einwirkt. Béchamp giebt folgende Proportionen : 2 Theile Nitrobenzol, 2 Theile Essigsäure und 3 Theile Eisenfeilspähne. In einem Versuch, in welchem beträchtlich mehr Eisen genommen wurde, als diesen Verhältnissen entspricht, fand ich, daß das Ergebnis der Operation bedeutend von dem, das Béchamp beobachtet hatte, abwich. Der erste Theil des Destillats bestand, wie in Béchamp's Versuchen, wesentlich aus Anilin, vermischt mit ein wenig Nitrobenzol, das der Zersetzung entgangen war, während das letzte Product — ungefähr ein Drittel des Ganzen — eine Flüssigkeit von dunkelrother Farbe war, welche im Halse der Retorte und in der Verdichtungsrohre als schön krystallinische Masse erstarrte.

Das Resultat mehrfach wiederholter Operationen überzeugte mich, daß die größte Menge von dieser Substanz erhalten wurde, wenn zweimal so viel Eisen angewendet wurde, als Béchamp angiebt, nämlich 3 Theile Eisen, 1 Theil Nitrobenzol und 1 Theil Essigsäure.

Der rothe krystallinische Körper wurde durch Waschen gereinigt, zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, um das noch anhängende Anilin zu entfernen, und dann mit Wasser, und alsdann in kochendem Alkohol aufgelöst; nach dem Erkalten bildete sich ein Niederschlag von gelblich-rothen krystallinischen Blättchen, welche noch einmal in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt und alsdann im Wasserbad getrocknet wurden, bei dessen Temperatur sie schmolzen.

Ihre Zusammensetzung wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd ermittelt.

0,26 Grm. der Substanz gaben 0,755 Grm. Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Azobenzols



wie man aus der folgenden Vergleichung der theoretischen Werthe und Versuchszahlen ersieht.

	Theorie		Experiment
	Aeq.	Procente	
C <sub>12</sub>	72	79,12	79,19
H <sub>5</sub>	5	5,49	5,69
N	14	15,39	—
	<hr/> 91	<hr/> 100,00.	

Völlig reines Azobenzol erhält man auf diese Weise weit leichter, als durch irgend ein anderes Verfahren.

Eine Quantität Azobenzol, nach obigem Verfahren erhalten, wurde mittelst des wohlbekannten Verfahrens von Zinin — nämlich durch Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung — in Benzidin verwandelt. Eine Analyse des Platinsalzes der auf diese Weise gewonnenen Base lieferte einen weiteren Beweis der Identität des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Körpers mit Azobenzol.

0,268 Grm. des Platinsalzes gaben 0,088 Grm. Platin = 32,88 pC. Platin.

Die Formel C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N, HCl, PtCl<sub>2</sub> erfordert 33,09 pC. Platin.

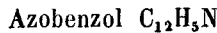
Das Benzidin zeigt ein sehr interessantes Verhalten mit salpetriger Säure. Erwärmt man nämlich diesen Körper schwach im Dampf dieser Säure, wie man sie durch Behandlung von Salpetersäure mit Stärke erhält, so zeigt sich eine lebhaftere Reaction, die Substanz nimmt eine orangerothte Farbe an und zeigt, nachdem man sie mit Wasser behandelt und aus Alkohol krystallisirt hat, alle Eigenschaften des Azobenzols.

Die Thatsache der Wiedererzeugung dieses Körpers aus dem Benzidin wurde überdiess durch eine Verbrennung festgestellt, welche die folgenden Zahlen lieferte :

0,215 Grm. der Substanz gaben 0,623 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

	Theorie		Versuch
	Aeq.	Procente	
C <sub>12</sub>	72	79,12	79,02
H <sub>5</sub>	5	5,49	5,78
N	14	15,39	—
	91	100,00.	

Die einfachsten Formeln des Azobenzols und des Benzidins weichen nur um 1 Aeq. Wasserstoff von einander ab,



eine Beziehung, welche die Umbildung und Wiedererzeugung des Azobenzols hinreichend erklärt.

## Ueber Salicylverbindungen ;

von *H. Limpricht*.

Vor einiger Zeit veröffentlichte Piria eine Untersuchung einiger Salze der Salicylsäure, welche zu dem Resultate führte, dafs die Salicylsäure nicht einbasisch, wie man bisher angenommen hatte, sondern zweibasisch ist. Da dieser ausgezeichnete Chemiker Salze dargestellt hat, die zwei Aequivalente desselben oder verschiedener Metalle enthalten, und ferner saure und neutrale Aether der Salicylsäure bekannt sind, so scheint hiernach die zweibasische Natur der Säure nicht zweifelhaft zu sein. Die rationelle Formel der Salicyl-