

derselbe salzsäurehaltig ist, mit prachtvoll, tief violetter Farbe; beim Eindampfen der Lösung scheidet sich der Körper wieder als amorphe Masse ab. Ueber seine Zusammensetzung habe ich durch die Analysen noch keinen vollständigen Aufschluss erlangt, eben so wenig über seine Entstehung, ob es nämlich ein primäres Produkt aus dem Anilin ist, welches zugleich mit dem Azobenzol gebildet wird, oder ob der Farbstoff secundär aus dem Azobenzol durch weitere Einwirkung von Chlorkalk auf dieses entsteht.

Glaser (s. Zeitschrift für Chemie 1866, S. 308) hat schon vor längerer Zeit das Azobenzol durch Oxydation vermittelt übermangansauren Kaliums aus dem Anilin dargestellt, trotzdem hat diese Reaction des Chlorkalks auf Anilin, wie ich glaube, doch einiges Interesse. Dieselbe spielt sich in so ausserordentlich kurzer Zeit ab, dass die Darstellung des Azobenzols auf diese Weise sich zu einem Vorlesungsversuch eignet. Dann habe ich weiter festgestellt, dass durch diese Reaction es sehr leicht gelingt, das Paratoluidin in das betreffende Azotoluol überzuführen, sobald man den Process in gleicher Weise wie beim Anilin leitet. Die Ausbeute ist eine bessere, da viel weniger Nebenprodukte auftreten als bei dem Anilin, so dass es sich empfiehlt, das P-Azotoluol auf diese Weise darzustellen. Vielleicht gelingt es, auch noch andere aromatische Amine durch diese Reaction in Azoverbindungen überzuführen.

Dresden, Laboratorium des Polytechnikums.

---

## Ueber Azoxy-Azo- und Hydrazo-Phenetole;

von

**R. Schmitt und Richard Möhlau.**

Schon im Jahre 1874 theilte der Eine von uns bei Gelegenheit der Publication seiner Arbeit über Bichlor-

azophenol in einer Anmerkung (dies. Journ. [2] 8, 1) mit, dass sich das äthylirte Paranitrophenol (1.4) durch alkoholische Kalilauge in Parazophenetol überführen lasse, wogegen das äthylirte Orthonitrophenol (1.2) sich bei dieser Reaction ganz anders verhalte. Weitere Mittheilungen über die Orthophenetole machte später H. Hepp (Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1652). Derselbe stellte auch das Parazophenetol, aber zugleich auch das Orthoazophenetol dar und beschrieb ersteres näher. — Wir haben nun die frühere Arbeit wieder aufgenommen in der Absicht, die noch fehlenden Glieder der Azoverbindungen der Phenetole, die Azoxy- und Hydrazophenetole darzustellen und zu untersuchen.

Die Mitscherlich'sche Methode, durch alkoholische Kalilauge die Nitroverbindungen zu Azokörpern zu reduciren und durch Destillation diese zu gewinnen, verliessen wir, weil durch dieselbe das Paranitrophenetol nur zum geringsten Theil in Azophenetol, zum grössten Theil aber in Amidophenetol übergeführt wird, während aus dem Orthonitrophenetol auf diese Weise nur das Amidophenetol zu gewinnen war. Wir haben daher die Reduction mit 5 procentigem Natriumamalgam vorgenommen.

In eine alkoholische Lösung von Paranitrophenetol wurde nach und nach die nöthige Menge Natriumamalgam eingetragen. Die Reaction beginnt sofort und der Process spielt sich unter so starker Erwärmung der Flüssigkeit, dass diese zum Sieden kommt, sehr rasch ab. Aus der tiefbraunen Lösung krystallisirt schon beim Erkalten das Parazophenetol theilweise aus, die Abscheidung erfolgt aber vollständig bei hinreichendem Zusatz von Wasser.

Zur Reinigung des abgeschiedenen Niederschlages wird derselbe erst mit verdünnter Salzsäure gekocht, um das in geringer Menge gebildete Paramidophenetol zu lösen, und hierauf das unlösliche Parazophenetol aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Das so dargestellte Parazophenetol, dessen Reinheit durch die Analyse bestätigt wurde, schiesst in prachtvoll goldgelben Blättchen aus der

heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten an. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem aber schwer löslich, sehr leicht geht es vermittelst Aether und Chloroform in Lösung. Seinen Schmelzpunkt fanden wir bei  $160^{\circ}$ ; es destillirt unter partieller Zersetzung, tritt Ueberhitzung der Seitenwände des Destillirgefässes ein, so erfolgt Verpuffung.

Vergeblich bemühten wir uns bis jetzt, das Paranitrophenetol nur bis zur Bildung des Azoxyphenetols zu reduciren. Lässt man nur so viel Natriumamalgam, als zur Bildung des letzteren nöthig ist, auf das Paranitrophenetol einwirken, und mässigt man durch Abkühlung die Temperatur, so erhält man doch nur Azophenetol neben der unzersetzten Nitroverbindung. Eben so wenig ist es uns gelungen, das Parazophenetol in das Parahydrazophenetol überzuführen; diese letzteren Versuche scheiterten an der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher die Azoverbindung in Paramidophenetol übergeht.

Anders wirkt Natriumamalgam auf das Orthonitrophenetol. Dasselbe wird ebenfalls sehr leicht reducirt, man erhält hierbei aber stets ein Gemenge von Azoxy- und Azophenetol. Gewöhnlich operirten wir so, dass wir in eine Lösung von 1 Thl. Orthonitrophenetol und 7 Thln. Alkohol so lange Natriumamalgam eintrugen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase krystallinisch erstarrte. Beim Eingiessen der durch die Reaction sehr heissen Lösung in Wasser scheidet sich ein braunrother Niederschlag ab, in welchem unter dem Mikroskop das in schönen rhombischen Tafeln krystallisirte Azoxyphenetol neben den langen granatrothen Prismen von Azophenetol zu erkennen ist. Lässt man die Reduction des Orthonitrophenetols ohne Abkühlung verlaufen, so steigert sich die Temperatur bis zum starken Sieden des Alkohols und der grösste Theil des Orthonitrophenetols wird in Azophenetol umgewandelt. Kühlt man aber durch Eiswasser ab, so scheidet sich das Azoxyphenetol, sobald es sich gebildet, wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol aus und entzieht sich damit der weiteren Reduction,

so dass man es auf diese Art fast rein erhält. Es ist uns jedoch nie gelungen, die Operation auf die eine oder andere Weise so zu leiten, dass nur eine der beiden Azoverbindungen gebildet wurde. Es lag daher immer die Nothwendigkeit vor, das Azoxyphenetol von dem Azophenetol zu trennen, und dieses ist uns vollständig durch kalte concentrirte Salzsäure geglückt.

In dieser löst sich das Azophenetol mit grosser Leichtigkeit mit tiefrother Farbe, während das Azoxyphenetol darin unlöslich ist. Behandelt man demnach das Gemenge der beiden Azophenetole mit concentrirter Salzsäure, so lässt sich die ungelöste Azoxyverbindung abfiltriren. Wäscht man dieselbe hierauf so lange mit Salzsäure aus, als der Ablauf noch roth gefärbt ist, und verdrängt schliesslich die Säure durch Wasser, so erhält man sie rein.

Das Orthoazoxyphenetol löst sich, wie schon erwähnt, schwer in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Alkohol, und ebenso verhält es sich gegen Aether. In Wasser ist es ganz unlöslich, es schmilzt in kochendem Wasser zu einem gelblich gefärbten Oel, lässt sich aber nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Sehr charakteristisch ist die Unlöslichkeit des Azoxyphenetols in concentrirter Salzsäure, die indess nicht so concentrirt sein darf, dass sie stark raucht, denn in einer solchen Säure löst es sich etwas.

Das Orthoazoxyphenetol krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei  $102^{\circ}$  schmelzen, und deren Erstarrungspunkt bei  $83^{\circ}$  liegt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,533 Grm. lieferten 1,318 Grm.  $\text{CO}_2 = 67,43\%$  C und 0,3095 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 6,45\%$  H. Bei der Stickstoffbestimmung, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, wurden von 0,5673 Grm. 49,5 Ccm. N bei  $15^{\circ}$  und 737 Mm. Barometerstand entwickelt. Diese entsprechen 0,0558 Grm. N =  $9,83\%$ .



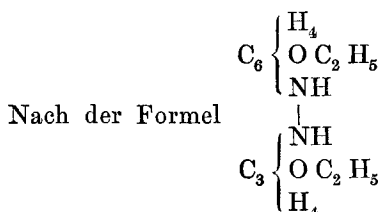
dieselben sich röthlichgelb, indem das Hydrazophenetol durch den Sauerstoff der Luft partiell in Azophenetol übergeführt wird; leitet man durch die heisse Lösung längere Zeit Luft, so erfolgt diese Oxydation vollständig. Die grosse Empfindlichkeit des Hydrazophenetols in Lösung gegen Luft erschwert dessen Darstellung; da es aber im trocknen Zustande unempfindlich gegen den atmosphärischen Einfluss ist, so muss man es, um es rein zu gewinnen, aus der alkoholischen Lösung durch ausgekochtes Wasser fällen, rasch abfiltriren und trocknen.

Es krystallisirt in farblosen, in Wasser unlöslichen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 89°. Es destillirt bei höherer Temperatur, doch geht es dabei in Orthoazophenetol über.

Das Resultat der Analyse von Hydrazophenetol ist folgendes:

0,289 Grm. lieferten 0,7485 Grm.  $\text{CO}_2$  = 70,63 % C und 0,198 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  = 7,61 % H.

0,324 Grm. gaben bei der N-Bestimmung nach Dumas bei 18° und 750 Mm. Barometerstand 29,4 Cc. N = 0,0333 Grm. = 10,28 % N.

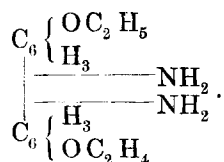


		Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_{16}$	192	70,59	70,63
$\text{H}_{20}$	20	7,35	7,61
$\text{N}_2$	28	10,29	10,28
$\text{O}_2$	32	—	—

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Orthohydrazophenetols gegen Säuren, speciell gegen Salzsäure; übergiesst man dasselbe mit concentrirter Salzsäure, so löst es sich sofort unter starker Erwärmung auf, die Lösung erstarrt aber momentan wieder zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das so gebildete salz-

## 204 Andreasch: Zusammensetzung der Asche

saure Salz löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser und aus dieser Lösung wird die Base durch Alkalien gefällt. Dieselbe ist sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, unterscheidet sich aber wesentlich von dem Hydrazophenetol. — Es ist uns kein Zweifel, dass ganz so, wie das Hydrazobenzol durch Salzsäure in Benzidin umgelagert wird, auch das Orthohydrazophenetol unter dem Einfluss dieser Säure in eine Base übergeführt wird, die wir vorerst mit dem Namen Orthodiamidodiphenetol bezeichnen möchten, und welche folgende Zusammensetzung haben wird:



Mit der näheren Untersuchung dieser Salzbase, die ausserordentlich reactionsfähig zu sein scheint, ist der Eine von uns beschäftigt.

Dresden, im August 1878, Laboratorium des  
Polytechnikums.

## Ueber die Zusammensetzung der Asche der Gartennelke und der Gartenrose;

von

**Rudolf Andreasch**, stud. chem.

(Aus dem Laboratorium von Prof. Dr. R. Maly in Graz.)

Im Laufe des vergangenen Jahres untersuchte ich die Asche der einzelnen Theile unserer in Gärten gezogenen Nelken und Rosen, und da sich in der Literatur bisher keine Angaben darüber vorfinden, so erlaube ich mir, die erhaltenen Resultate in Folgendem mitzutheilen.