

Aether wurde dasselbe rein erhalten und krystallisirte alsdann leicht in der bekannten oktaëderähnlichen Form. Der Schmelzpunkt dieses Körpers war 64° und er ist daher identisch mit dem Chloranilin, das von Hrn. A. W. Hofmann aus Chlorisatin und später von Hrn. Sokoloff bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf festes Chlornitrobenzol erhalten worden ist.

Bei jener bedeutenden Reaktion während der Destillation des Chlornitrobenzols mit Kali ist das Auftreten nicht unbeträchtlicher Mengen von Ammoniak nicht auffallend, sondern findet seinen Grund einfach in der tiefergehenden Zersetzung vorhandener stickstoffhaltiger Körper. Natürlich ist unter solchen Umständen die Ausbeute des gewünschten Destillationsprodukts nur eine verhältnissmässig geringe, doch wird auch in diesem Falle Hrn. Rasenack's Vorschrift, bei der Darstellung des Azobenzols Kochsalz vor der Destillation zuzusetzen,*) mit Vortheil angewandt werden können. Die erhaltenen gelbrothen Krystallrinden werden zur Entfernung des Chloranilins mit Salzsäure und Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse des so erhaltenen Körpers gab 57,64 pCt. Kohlenstoff und 3,31 pCt. Wasserstoff; Zahlen, die wie vorauszusehen war, vollständig mit der Zusammensetzung des Dichlorazobenzols harmoniren, denn dieses verlangt 57,37 pCt. Kohlenstoff und 3,18 pCt. Wasserstoff. Die Krystalle bilden röthlich-gelbe Nadeln, welche bei 183° schmelzen und überhaupt mit dem durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Dichlorazoxybenzol entstandenen Produkte vollkommen identisch sind.

Die Wirkung reducirender Agentien, wie Schwefelammonium in *statu nascendi* auf eine alkoholische Lösung des Dichlorazobenzol habe ich auch zum Gegenstand der Untersuchung gemacht und dabei weisse Krystallnadeln erhalten, die wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzol sind, doch liess der Mangel an Material keine ferneren Prüfungen zu.

Ich beabsichtige die vorliegende Arbeit fortzusetzen, und namentlich auch auf die analogen Bromverbindungen auszudehnen, um dann weiter auch die entsprechend substituirten Azoderivate der Toluolreihe, welche selbst noch wenig bekannt sind, in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

244. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber die Einwirkung des Natriums auf chlorirte Nitroverbindungen.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXIX; eingegangen am 17. Novbr.)

Die vorstehende Mittheilung des Herrn K. Heumann erinnert uns an einige ältere unvollendet geliebene Versuche, welche theil-

*) Diese Berichte. 1872. S. 365.

weise wenigstens die von demselben bearbeiteten Körper betreffen. Wir benutzen diese Gelegenheit, um kurz einiger Erscheinungen zu gedenken, welche wohl weiter verfolgt zu werden verdienen.

Wenn man festes Chlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 83° in wasserfreiem Aether auflöst und allmählig kleine Stücke metallischen Natriums in die Lösung einträgt, so überzieht sich das Metall mit einer dunklen Kruste und verwandelt sich nach und nach gänzlich in eine schwarze bröckliche Masse. Trocken der Luft ausgesetzt erwärmt sich dieser Körper, während seine schwarze Farbe in Gelb übergeht. In Wasser löst er sich mit rother Farbe auf. Bei der grossen Veränderlichkeit der Verbindung haben wir es kaum versucht, dieselbe in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Es schien mehr Aussicht vorhanden, durch Darstellung von Zersetzungsproducten einigen Aufschluss über die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Substanz zu erlangen.

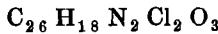
Von der Ansicht ausgehend, dass wir eine Natriumverbindung vor uns hatten, versuchten wir zunächst die Einwirkung von Jodmethyl, um womöglich das Natrium durch Methyl zu ersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Jodmethyl auf den in wasserfreiem Aether suspendirten schwarzen Körper nicht ein, wird die Mischung aber einige Stunden lang bei 100° in zugeschmolznen Rohr digerirt, so entsteht eine gelbe schwach krystallinische Masse. Wenn diese alsdann mit Wasser der Destillation unterworfen wird, so zeigt sich im Destillat ausser viel Jodmethyl stets eine gewisse Menge von unverändertem festem Nitrochlorbenzol, obgleich die schwarze Verbindung von der Einwirkung des Jodmethyls durch mehrfaches Waschen mit wasserfreiem Aether von dem etwa noch mechanisch anhängenden überschüssigen Nitrochlorbenzol möglichst befreit worden war. Im Rückstand bleibt ein gelbes Harz, aus welchem durch häufiges Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus derselben Flüssigkeit schwach gelblich gefärbte Nadeln erhalten wurden, die in Wasser ganz unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol und leicht löslich in Aether sind; der Schmelzpunkt wurde bei 155° gefunden.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dichloroxyazobenzols
 $C_{12}H_8Cl_2N_2O$.

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	53.93	54.07	—	—
H_8	8	3.00	3.06	—	—
Cl_2	71	26.59	—	26.55	26.36
N_2	28	10.49	—	—	—
O	16	5.99	—	—	—
	267	100.00			

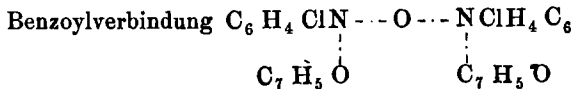
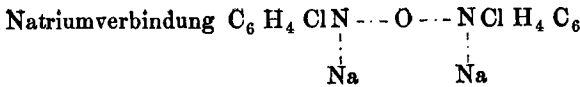
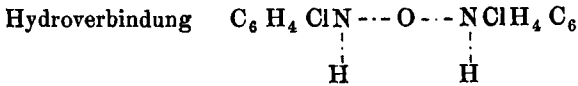
Bei Behandlung des schwarzen Körpers mit concentrirter Salzsäure tritt starkes Erwärmen ein und es entsteht eine gelbe krystallinische Verbindung, welche sich der durch Jodmethyl erhaltenen völlig gleich verhält und aus der sich ebenfalls Chloroxyazobenzol abscheiden lässt. Seine Identität mit dem durch Jodmethyl erhaltenen wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt.

Wird der schwarze Körper unter Aether tropfenweise mit Chlorbenzoyl versetzt, so tritt eine heftige Reaction ein und nach kurzer Zeit ist die schwarze Farbe in Gelb übergegangen. Nach Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Aether scheidet sich eine Krystallmasse ab, aus welcher man durch Behandlung mit Wasserdampf auch wieder Nitrochlorbenzol abtreiben kann. Wird die rückständige Krystallmasse zwischen Fliesspapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man eine in schönen langen Säulen anschiessende Verbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether; sie schmilzt bei 125°. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel



Theorie.		Versuch.	
		I.	II.
C ₂₆	312	65.40	65.01
H ₁₈	18	3.77	4.02
N ₂	28	5.88	—
Cl ₂	71	14.89	—
O ₃	48	10.06	14.58
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>		
	477	100.00	

Dieser Formel nach lässt sich die Verbindung als ein hydrirtes Dichloroxyazobenzol betrachten, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Benzoylgruppen ersetzt sind, und man ist versucht, in dem schwarzen Körper eine entsprechende Natriumverbindung zu erblicken, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:



Hiernach würde die Wirkung des Natriums auf das Chlornitrobenzol einfach darin bestehen, dass ein Theil des Sauerstoffs aus den Nitrogruppen zweier Molecule Chlornitrobenzol durch das Natrium eliminirt werden und dass sich zwei Natriumatome dem gebildeten Dichloroxyazobenzol hinzuaddiren. Wir legen dieser Interpretation keinen allzu hohen Werth bei; jedenfalls bleibt die Reproduction von Chlornitrobenzol in diesen Reactionen noch zu erklären.

Wir haben versucht, die oben angenommene Hydroverbindung darzustellen. Wird Dichloroxyazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in zugeschmolzener Röhre bei 100° digerirt, so bleibt nach dem Abdestilliren des Schwefelammoniums eine krystallinische Masse zurück, welche bei raschem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne wasserhelle Krystalle liefert. Diese Krystalle sind in Wasser unlöslich, im Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich und schmelzen bei 122° C. Die Analyse zeigte jedoch, dass bei dieser Behandlung auch der Sauerstoff des Dichloroxyazobenzols eliminirt und die Hydroverbindung des Dichlorazobenzols gebildet worden war.

	Theorie.		Versuch.
C ₁₂	144	56.92	57.17
H ₁₀	10	3.95	4.18
Cl ₂	71	28.06	—
N ₂	28	11.07	—
	<hr/>	<hr/>	
	253	100.00	

Wird die alkoholische farblose Lösung der Krystalle von Hydrodichlorazobenzol längere Zeit an der Luft gekocht, oder auch nur unter Zusatz von Thierkohle zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheiden sich beim Erkalten lange seidenglänzende gelbe Nadeln aus, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind und bei 184° schmelzen. Diese Krystalle sind offenbar nichts anders als Dichlorazobenzol; wir haben uns begnügt, ihre Zusammensetzung durch eine Chlorbestimmung festzustellen.

	Theorie.		Versuch.
C ₁₂	144	57.37	—
H ₈	8	3.18	—
Cl ₂	71	28.29	28.49
N ₂	28	11.16	—
	<hr/>	<hr/>	
	251	100.00	

In der Hoffnung, ein leichter fassbares Product zu erhalten, haben wir noch einige dem Chlornitrobenzol analoge Verbindungen mit Natrium behandelt. Natrium wirkt auf die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Modification (Schmelp. 15° C.) des Nitrochlorbenzols

in ätherischer Lösung nicht ein, selbst tagelanges Sieden, sowie Digestion in geschlossener Röhre bei 100° ergaben kein Resultat.

Bromnitrobenzol vom Schmelzpunkt 126° verhält sich dem festen Chlornitrobenzol völlig analog; es entsteht bei der Behandlung mit Natrium ebenfalls ein schwarzer Körper, welcher mit Salzsäure oder Jodäthyl zersetzt Dibromoxyazobenzol liefert. Dieser Körper krystallisiert aus Alkohol in kleinen Blättchen und schmilzt bei 172°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Theorie.		Versuch.	
		I.	II.
C ₁₂	144	40.45	40.42
H ₈	8	2.25	2.59
Br ₂	160	44.94	—
N ₂	28	7.86	45.01
O	16	4.50	—
	<hr/>		
	356	100.00	

Chlornitrotoluol mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, giebt ebenfalls ein schwarzes natriumhaltiges leicht oxydirbares Product, welches durch Salzsäure in Dichloroxyazotoluol verwandelt wird. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol bildet dieser Körper kleine verfilzte Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer und in Aether leicht löslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei 128°. Die Zusammensetzung wurde durch folgende analytischen Zahlen festgestellt:

Theorie.		Versuch.	
		I.	II.
C ₁₄	168	56.95	57.07
H ₁₂	12	4.07	4.33
Cl ₂	71	24.07	—
N ₂	28	9.49	23.63
O	16	5.42	—
	<hr/>		
	295	100.00	

Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass alle Versuche, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung eine schwarze Metallverbindung hervorzubringen, fehlgeschlagen sind. Metallisches Natrium übt auf in wasserfreiem Aether gelöstes Nitrobenzol kaum irgend welche Wirkung aus. Es bestätigt sich hier also von Neuem die so oft gemachte Erfahrung, dass die Benzolderivate, bei deren Bildung mehrere Atome oder Atomgruppen sich dem Wasserstoff substituirt haben, unter dem Einfluss chemischer Agentien ein ganz anderes Verhalten zeigen, als diejenigen, in denen nur ein Atom Wasserstoff vertreten ist.