

gab dabei allerdings nur geringe Quantitäten des Produktes an das Wasser ab; immerhin aber scheiden sich aus dem heissen Filtrat beim Erkalten schwach gelbliche Blättchen aus, die bei der Analyse sich als Nitrobenzonitränilid erweisen. Es ist damit zugleich constatirt, dass diese Verbindung in kaltem Wasser zwar schwer, in heissem dagegen in nicht unbedeutender Menge löslich ist. In seinen übrigen Eigenschaften stimmt unser Nitrobenzonitränilid mit dem von Mac Hugh beschriebenen vollkommen überein.

#### 10. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 11. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

##### XVI. Ueber Azophenylen.

Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Suckert aus San Francisco eine Reihe von Versuchen zur Synthese des Azophenylens ausgeführt. — Zunächst haben wir im Anschluss an eine frühere Notiz von mir (vergl. diese Ber. VI, 725) die Reaction, welcher Azobenzol beim Durchleiten durch glühende Röhren anheim fällt, näher studirt; und zwar haben wir unter den verschiedensten Umständen — theils mit Porcellan-, theils mit Glas-, theils mit eisernen Röhren, die bald mit Porcellanstückchen gefüllt, bald leer waren, und bei den verschiedensten Temperaturen — gearbeitet, ohne jedoch auch nur ein Mal nachweisbare Spuren von Azophenylen zu erhalten. — Wenn die Destillation des Azobenzols langsam genug geleitet, und die Temperatur hoch genug gehalten wird, so dass Nichts unzersetzt durch die erhitzten Röhrentheile hindurch geht, dann wird aller Stickstoff aus der aromatischen Bindung gelöst. Neben Blausäure, Ammoniak und deren Verbindung, die sich sofort durch ihren Geruch kund geben, wird, unter beträchtlicher Kohleabscheidung im erhitzten Rohr, eine braune, dickflüssige, theerartige, halberstarrende Masse von aromatischem Geruch erhalten, die nach dem Verjagen der eben erwähnten Stickstoffverbindungen, vollkommen stickstofffrei ist. — Durch wiederholte fractionirte Destillationen gelingt es am besten, diese schmierige Masse in ihre 3 Hauptcomponenten zu zerlegen, welche im gereinigten Zustand mit aller Sicherheit als Diphenyl (in vorwiegender Menge), Anthracen und Chrysen — durch die Analysen sowohl, wie Schmelzpunktsbestimmungen und andere Reactionen — erkannt wurden: die ausführlicheren Angaben werde ich, da die Arbeit bereits abgeschlossen ist, in Kurzem an anderem Orte niederlegen. —

Zu einer zweiten Versuchsreihe gingen wir vom Dinitrodi-

phenyl aus in der Hoffnung, auf ähnliche Weise, wie aus dem Nitrobenzol Azobenzol gebildet wird, zum Azophenylen oder einem Isomeren zu gelangen. — Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge genau nach der Vorschrift, wie sie für die Azobenzoldarstellung gegeben ist, erhielt man eine braungefärbte Lösung, aus der jedoch weder Azophenylen, noch überhaupt sonst eine krystallisierende Substanz isolirt werden konnte; und wenn die, durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Benzol möglichst gereinigte, braune pulverförmige Masse in alkoholischer Ammoniaklösung aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, so liefert sie keine Reaction, welche auf die Gegenwart einer Azoverbindung überhaupt schliessen lassen könnte. —

Beim Erhitzen von Dinitrodiphenyl mit einem Ueberschuss von Zinnstaub sublimirt anfangs unveränderte Nitroverbindung und später tritt, während die Hauptmenge verkohlt, ein braunes Destillat auf, in welchem aber auch keine Spur von Azophenylen aufzufinden ist, und das ebenfalls überhaupt keine Azoverbindung zu enthalten scheint.

Endlich haben wir auch versucht, aus dem Benzidin durch Oxydation einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_8N_2$  darzustellen und zwar zunächst unter Anwendung von übermangansaurem Kali als Oxydationsmittel; allein auch diese Versuche waren nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, denn die Oxydation des Benzidins ist unter allen Umständen eine weitergehende, und wenn man in dem Verhältniss von 2 ( $K_2Mn_2O_8$ ) zu 3 ( $C_{12}H_{12}N_2$ ) — also in dem Verhältniss, welches (den Uebergang der Uebermangansäure in Braunstein vorausgesetzt) jedem Mol. Benzidin genau 2 Atome Sauerstoff zur Oxydation liefert — operirt, so bleibt der grösste Theil des Benzidins unzersetzt, während unter energischer Kohlensäureentwicklung geringe Mengen einer braunen, amorphen, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslichen Säure gebildet werden. Ob die Reaction in der Kälte oder bei Siedhitze, in saurer oder rein wässriger Lösung zur Ausführung kommt, ihr Verlauf ist immer der nämliche. — Anfangs hielt ich die so entstandene Säure für eine der Azobenzoësauren, mit denen sie in der That auch viel Aehnlichkeit hat, als wir jedoch das Kalksalz derselben (etwa 12 Grm. aus den verschiedenen Versuchen) destillirten, erhielten wir kein Azophenylen.

Die Oxydation des Benzidins mittelst Chromsäure führte zu noch unerquicklicheren Resultaten, insofern dabei amorphe, schwarze Produkte erhalten werden, die sich unter keinen Umständen chromfrei erhalten lassen, und daher nicht zu einer eingehenderen Untersuchung einladen konnten.

Den Grund, warum in den letzten Versuchen aus den Diphenyl-

derivaten nicht in gleicher Weise, wie aus den entsprechenden Benzolderivaten, Azoverbindungen gebildet werden, glaube ich darin suchen zu müssen, dass in ihnen in demselben Molekül zweimal stickstoffhaltige Gruppen enthalten sind. Damit stimmen die, von Hrn. Meyer über die Reduction der Dinitrobenzoesäure gemachten Beobachtungen überein, und dazu stimmen auch Versuche über die Reduction der Pikrinsäure durch Natriumamalgam, mit denen ich schon seit einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Braun beschäftigt bin. Es wird auch in diesem Fall eine den Humussubstanzen in allen Beziehungen gleichende Säure gebildet, über die wir in Bälde ausführlicher berichten werden.

Für die Gewinnung von reinem Azophenylen aus dem bei der Destillation des azobenzoësauren Kalks entstehenden Rohprodukt habe ich schon vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren mit Hrn. Ruckert eine äusserst bequeme und verhältnissmässig ergiebige Methode aufgefunden. Sie besteht einfach darin, dass man die braune, schmierige Rohmasse in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol auflöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoff leitet. Während die sämmtlichen theerigen, braunen Verunreinigungen gelöst bleiben, fällt so ziemlich alles Hydrazophenylen fast rein weiss, wenigstens so rein aus, dass schon durch einmalige Sublimation desselben vollkommen reines, bei  $171^{\circ}$  C. schmelzendes Azophenylen erhalten wird. Mittelst dieser Reaction gelingt es auch vortrefflich, äusserst geringe Mengen von Azophenylen auch in den schmierigsten Gemengen mit Sicherheit nachzuweisen, da noch weniger als 1 Mgr. Hydrazophenylen in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe gelöst, auf vorsichtigen Zusatz von Wasser eine ganz intensive Grünfärbung erkennen lässt.

Meine früher ausgesprochene Vermuthung, dass das Azophenylen mit Schwefelsäure leicht die Bildung von Sulfosäuren veranlasste, ist nicht richtig — denn selbst nach anhaltendem Kochen mit rauchender Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser nur unverändertes Azophenylen wieder abgeschieden, ohne dass die Lösung nachweisbare Mengen einer Sulfosäure enthielte. — Auch die Nitrirung gelingt im Ganzen nur schwierig vollständig. Am glattesten wirkt ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure; dieses löst das Azophenylen anfangs unverändert mit tief dunkelrother Farbe auf, beim anhaltenden Kochen aber wird die Farbe immer heller gelb und nach etwa achtstündigem, lebhaften Sieden wird durch Wasserzusatz eine voluminöse Ausscheidung feiner, gelbgrüner Nadelchen erhalten, welche reines Mononitrazophenylen  $C_{12}H_7(NO_2)N_2$  sind:

Gefunden 63.8 pCt. C — 3.5 pCt. H — 19.1 pCt. N;  
 berechnet 64.0 pCt. C — 3.1 pCt. H — 18.6 pCt. N.

Diese Krystalle schmelzen bei 209—210° C. und sind in höherer Temperatur unzersetzt sublimirbar. — Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Ammoniaklösung erleidet das Mononitrozophenylen eine Reihe eigenthümlicher Reactionen, aus denen zuletzt ein rother, in Säuren mit intensiver Carminfarbe leicht löslicher Körper, wahrscheinlich ein Amidoazophenylen hervorgeht.

Ganz andere Nitroprodukte entstehen durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure allein auf Azophenylen oder noch besser auf dessen Lösung in Alkohol. Diese Produkte sind roth, konnten aber bis jetzt nur neben unverändert gebliebenen Azophenylen erhalten werden, von dem sie äusserst schwierig zu trennen sind. Die bis jetzt ausgeführten Analysen sprechen für ein Dinitrozophenylen,  $C_{12}H_6(NO_2)_2N_2$ . Die Substanz schmilzt bei 131° C. zu einem dicken, braunen Oel, zersetzt sich aber beim stärkeren Erhitzen unter Verpuffung und starker Kohleabscheidung; sie ist also nicht sublimirbar.

Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Heusinger von Waldegg die Untersuchung des Azophenylens wieder aufgenommen, und wir befinden uns, dank der Ausdauer des Hrn. Heusinger, gegenwärtig im Besitz von 80 Grm. absolut reinen Azophenylens (aus etwa 2 Kilo Nitrobenzoesäure). — Zunächst haben wir auf Veranlassung der neulich (diese Ber. VII, 1629) von Hrn. Graebe gegebenen Notiz die Siedetemperatur des Azophenylens zu bestimmen gesucht. Dieselbe liegt aber über 360° C. und steht also zur Siedetemperatur des Azobenzols nicht in der vermutheten Beziehung.

Ein ausnehmend schönes Derivat des Azophenylens haben wir erhalten bei der Einwirkung von Chlor, am besten durch Einleiten dieses Gases in Alkohol- oder Benzollösung. Es fallen nämlich aus der rothgewordenen Flüssigkeit beim Erkalten prachtvoll dunkel carmoisinrothe Krystalle eines Dichlorids aus, die aber leider ebenso, wie durch ihre Farbenpracht, auch durch ihre Unbeständigkeit ausgezeichnet sind, denn sie geben beim Erwärmen mit Wasser sofort, langsamer beim Stehen an der Luft ihren Chlorgehalt wieder ab, indem reines Azophenylen regenerirt wird. — Aehnliche Additionsprodukte, die ebenfalls durch ihre leichte Zersetzbarkeit charactersirt sind, entstehen durch Einwirkung von conc. Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr bei etwa 120° C. — Die Verbindung mit der ersteren Säure ist intensiv gelb und in grossen, spissigen Nadeln krystallisirend, die mit Jodwasserstoff ist dunkelgrün, fast schwarz und bildet kleine, wie Jod aussehende, glänzende Krystallmassen. — Mit der Untersuchung dieser, sowie der durch Jodäthyl, Bromäthyl etc., und der bei Einwirkung von Phosphorchlorid und Chlorschwefel etc. entstehenden Verbindungen sind wir soeben beschäftigt. —

Bei meinen ersten ausführlichen Mittheilungen in Liebig's Ann.

(168, 1) hatte ich, auf Grund der Bildung des Azophenylens bei der trocknen Destillation der azobenzoësauren Kalksalze, auf die Möglichkeit hingewiesen, dass den Azobenzoëssäuren vielleicht eine, um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel, als die gewöhnlich angenommene ist, zukommen möchte. In Folge dieser Idee habe ich mit mehreren meiner Schüler ein genaueres Studium der 3 Azobenzoëssäuren, so undankbar dasselbe immerhin sein mag, durchgeführt. — Beweisen nun die Resultate dieser Untersuchungen, die ich nächster Zeit ausführlich veröffentlichen werde, zur Genüge, dass die alte, zuerst von Strecker aufgestellte Formel der Azobenzoëssäuren  $C_{14}H_{10}N_2O_4$  unzweifelhaft die richtige ist, so möchte ich es nicht unterlassen, hier noch eine andere, von uns jüngst gefundene Thatsache hervorzuheben, die einen absoluten Beweis für die Formel der Azobenzoëssäuren liefert. Wir haben nämlich gefunden, dass bei der trocknen Destillation der azobenzoësauren Kupfersalze keine Spur Azophenylen, sondern Azobenzol, und zwar sofort in fast reinem Zustande und in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet wird.

#### XVII. Ueber einige neue Sulfoharnstoff-Verbindungen.

Aehnlich wie mit Bromäthyl (vergl. diese Ber. VII, 236) vereinigt sich Sulfoharnstoff auch leicht mit Jodäthyl, und ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Hermes zwei derartige Additionsprodukte erhalten.

Schmilzt man gleiche Moleküle Jodäthyl und Sulfoharnstoff mit Alkohol in Röhren ein und erhitzt diese längere Zeit im Wasserbade, so verschwindet der Geruch nach Jodäthyl vollkommen. Beim Eindampfen der so erhaltenen alkoholischen Lösung bleibt eine dickflüssige, syrupartige Masse, die allmählig fest wird, aber nicht zu deutlichen Krystallen erstarrt, zurück. — Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:  $CH_4N_2S \cdot C_2H_5J$ :

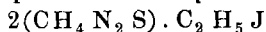
gefunden: 13.6 pCt. S und 55.2 pCt. J,

berechnet: 13.7 pCt. S und 54.9 pCt. J.

Diese Verbindung ist ausnehmend unbeständig. Schon beim Eindampfen ihrer alkoholischen Lösung erleidet sie stets theilweise Zersetzung, schneller aber und vollständig wird sie beim Kochen mit Wasser zersetzt, während ein äusserst widriger, an Schwefelcyanäthyl und andere schwefelhaltige Produkte erinnernder Geruch, gerade wie bei der Bromäthylverbindung, auftritt. —

Durch Einwirkung von 1 Mol. Jodäthyl auf 2 Mol. Sulfoharnstoff, oder auch, wenn überschüssiges Jodäthyl nur kurze Zeit zur Wirkung kommt, entsteht eine andere Verbindung, die sich beim Erkalten der Lösungen in schönen, glänzenden, farblosen Nadeln ausscheidet. Diese Verbindung ist bei weitem beständiger als die erstere, und lässt sich aus Alkohol wiederholt, ohne Veränderung zu erleiden

umkrystallisiren. Durch Wasser wird sie erst bei lange anhaltendem Kochen zersetzt, durch kochende Kalilauge dagegen sofort unter Entwicklung des eben beschriebenen, widrigen Geruchs. Ihre Jodbestimmung ergab: 41.24 pCt. und 41.72 pCt. J, die Formel:



verlangt 41.42 pCt. J. —

Auch mit Acetylchlorid geht der Sulfoharnstoff eine directe, additionelle Verbindung ein, und das ist dem Verhalten des gewöhnlichen Harnstoffs gegenüber von besonderem Interesse; diese Verbindung ist jedoch ungemein leicht zersetzlich und kann nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten — die Temperatur darf nicht über 40° C. steigen — aus einem Gemisch von 1 Mol. Sulfoharnstoff und 1 Mol. Acetylchlorid bei vollständigem Wasserabschluss erhalten werden. — Bei einer Chlorbestimmung fand Hr. Hermes 22.1 pCt. Cl, während die Formel:  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$  22.9 pCt. Cl fordert. Mit mässig warmem Alkohol übergossen, wird sie unverändert gelöst, und beim langsamen Eindunsten dieser Lösung über Schwefelsäure kann sie krystallisirt wieder gewonnen werden. Sobald aber die Temperatur einmal höher steigt, tritt sogleich unter Salzsäurebildung tieferehende Zersetzung ein, bei welcher jedoch, soweit unsere Versuche reichen, kein Mal acetylrirter Sulfoharnstoff erhalten wurde. —

Reibt man Monochloressigsäure mit Sulfoharnstoff im molekularen Verhältniss zusammen, so schmelzen beide Körper zunächst zu einer syrupartigen Masse, nach einiger Zeit tritt dann auf einmal eine plötzliche Temperaturerhöhung ein, in Folge deren die Masse fest wird und schliesslich zu einem gelben Pulver zerfällt; damit ist jedoch die Umsetzung noch nicht vollkommen bewirkt, sondern, um diese zu beenden, ist es nöthig, noch einige Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Zieht man nun mit heissem Wasser aus, so bleiben geringe Mengen eines intensiv gelben Körpers ungelöst — wie es scheint Pseudoschwefeleyan, das durch die Einwirkung von aus etwas zersetzter Chloressigsäure herrührender Salzsäure gebildet ist — der grösste Theil der Masse dagegen löst sich auf und beim Erkalten dieser Lösung fallen schöne, vollkommen weisse, tafelförmige Krystalle von Sulfoharnstoff-Chloressigsäure:  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$  aus. Bei den Analysen wurden

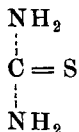
gefunden: 21.638 pCt. C, 4.04 pCt. H, 21.14 pCt. Cl u. 18.59 pCt. S, berechnet: 21.17 pCt. C, 4,11 pCt. H, 20.88 pCt. Cl u. 18.82 pCt. S.

Diese Chloressigsäureverbindung besitzt entschieden saure Reaction und ist auch im Stande, mit Metalloxyden Salze zu bilden. Allein diese Salze zerfallen sehr leicht, indem sich Chlor- metall ausscheidet und ein neuer, chlorfreier, in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirender Körper gebildet wird. — Wir haben bis jetzt hauptsächlich die Zinkverbindung in Betracht ge-

zogen. Kocht man eine wässrige Auflösung der Sulfoharnstoff-Chlor-essigsäure mit Zinkoxyd bis die saure Reaction fast verschwunden ist (ganz verschwindet sie nie), so erstarrt, nach dem Abfiltriren des überschüssigen Zinkoxydes, das Filtrat beim Erkalten zu einem Krystallbrei feiner Nadelchen, die chlor- und zinkfrei sind. Filtrirt man nun, nach dem vollständigen Erkalten, die Krystalle ab und dampft das erhaltene Filtrat ziemlich weit ein, so scheiden sich daraus nach einiger Zeit dicke, schwachgelbe Krystalle eines Zinksalzes aus, das beim Auflösen in vielem heissem Wasser wieder neue Mengen der zuerst erhaltenen Nadeln liefert, während in allen Mutterlaugen beträchtliche Mengen von Chlorzink enthalten sind. Essigsäure ist in den verschiedenen Mutterlaugen nur spurenweise vorhanden. — Genaue Analysen des Zinksalzes und anderer Salze, sowie auch vor Allem der chlorfreien Krystallnadelchen hoffe ich in Bälde mittheilen zu können. —

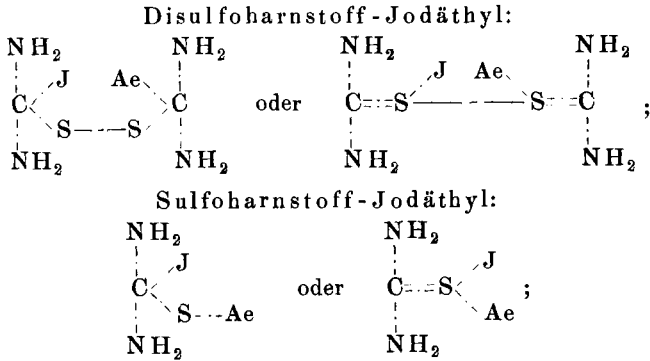
Auch die durch Einwirkung von Oxaläther auf Sulfoharnstoff entstehenden Verbindungen hatten wir für unsere Untersuchungen in Betracht gezogen. Als jedoch im Juniheft dieser Ber. von Hrn. Nencki eine Mittheilung über den gleichen Gegenstand erschien, haben wir denselben verlassen, obgleich ich überzeugt bin, dass wir ausser der von Hrn. Nencki beschriebenen Verbindung noch ein anderes, durch Vereinigung gleicher Moleküle Oxaläther und Sulfoharnstoff entstandenes Additionsprodukt unter Händen hatten.

Wenn ich auch beabsichtige, noch gar manches Additionsprodukt des Sulfoharnstoffs zu studiren, so glaube ich doch, durch die bis jetzt mitgetheilten Thatsachen es als hinreichend bewiesen betrachten zu dürfen, dass der Sulfoharnstoff in zweierlei Art der directen Addition fähig ist, einmal nämlich, indem zu 2 Mol. desselben 2 einwerthige Atome oder Atomgruppen treten, und zweitens, indem an 1 Mol. die gleiche Addition erfolgt. Man wird wohl mit der einfachsten Idee, dass die Additionsfähigkeit des Sulfoharnstoffs durch das in ihm enthaltene Schwefelatom bedingt sei, das Richtige treffen und dann lassen sich für beide Arten von Additionserscheinungen 2, mir vor der Hand noch ziemlich gleich berechtigt erscheinende Erklärungen geben, indem man mit Zugrundelegung der Formel:



das doppelt gebundene Schwefelatom in den Additionsprodukten entweder zur einfachen Bindung gelöst, oder unter Verbleib in doppelten Bindung, vierwerthig annimmt. Die folgenden For-

meln der beiden oben beschriebenen Jodäthylverbindungen werden diese Anschauungen erläutern.



Freiburg i. B., Januar 1875.

## 11. Carl Schumann: Ein Gährungsversuch.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der alte Streit über die Theorien, auf Grund deren die Gährungserscheinungen zu erklären sind, ist in neuerer Zeit wieder in das Stadium der lebhafteren Controverse getreten. Chemie und Physiologie ringen von Neuem gegen einander, um für sich ein Gebiet in Anspruch zu nehmen, welches auf dem streitigen Grenzbezirke liegt.

Nachdem die Chemiker ermittelt hatten, dass der Hefe durch Behandlung mit kaltem Wasser ein Körper entzogen werden kann, der im Stande ist, den Rohrzucker in Traubenzucker umzusetzen, fand die Hoffnung um so leichter festen Fuss, dass es auch gelingen möchte, aus ihr denjenigen Körper zu gewinnen, vermöge dessen die Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure sich einleite und der die Bewegung und Sonderung der Moleküle dauernd unterhalten könnte. Zwar fielen schon früher alle Versuche, dieses Ferment zu gewinnen, indem man durch stundenlanges Reiben die Hefe zerquetschte und den Brei dann weiter behandelte, ungünstig aus; man machte aber mit Recht geltend, dass die Einwirkung der äusseren Verhältnisse für diesen vermeintlichen Körper schädlich sei. So blieb denn trotz aller gegentheiligen botanischen Forschungen dieser hypothetische Gährungserreger für die meisten Chemiker zu Recht bestehen. Die Arbeiten von Traube in Verbindung mit den Erfahrungen von Döbereiner, Lechartier und Bellamy, sowie Pasteur über die Alkoholerzeugung in frischen Früchten führten ersteren dazu, die chemische Forderung klar zu präcisiren. Er sagt: „Nichts steht der