

Pyridin und Piperidin, wenn man die neuerdings für jene gegebenen Formeln zu Grunde legt und man begreift, welch' Interesse es hat, neben dem Oxaläthylin gerade das Oxalpropylin, -butylin und -amylin zu studiren; dies Studium wird hoffentlich über die Molekularstruktur jener homologen Basen endgültig Aufschluss geben, nachdem die Beobachtung der Pyrrolbildung aus der einen weitere Anhaltspunkte für dasselbe geliefert hat.

Dass das hier Entwickelte nun *mutatis mutandis* auch für andere zweibasische Säuren Gültigkeit haben mag, liegt auf der Hand und soll seiner Zeit besprochen werden, denn es scheint mir eine weitere Ausspinnung dieser Betrachtungen, an die sich noch manche Bemerkung anschliessen liesse, nicht eher am Platz zu sein, bis der Versuch der Theorie eine noch stärkere Stütze geliehen hat.

144. O. Wallach und L. Belli: Ueber die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Gelegentlich anderweitiger Versuche, welche wir mit Azoxybenzol anstellten, erwärmten wir diese Verbindung mit conc. Schwefelsäure. Das Azoxybenzol löst sich darin beim schwachen Erwärmen auf und verdünnt man dann mit Wasser, so fällt neben Azobenzol eine röthlich gefärbte Verbindung aus, die sauren Charakter besitzt, sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder abgeschieden werden kann. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir den Körper in Form kleiner, granatrother, metallisch schillernder Pyramiden vom Schmelzpunkt 152—154°. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$	Gefunden
C	72.72 pCt.	72.69 pCt.
H	5.05 -	5.36 -
N	14.14 -	14.51 -

Es liegt somit ein Isomeres des Azoxybenzols vor. Ein solches ist aber schon vor einer längeren Reihe von Jahren von Griess ¹⁾ dargestellt und dann von Kekulé und Hidegh weiter untersucht worden. Griess erhielt die Verbindung, welche er Phenoldiazobenzol nennt, durch Einwirkung von Bariumcarbonat auf salpetersaures Diazobenzol. Die letzteren Forscher erhielten sie durch Einwirkung von Phenolkalium auf salpetersaures Diazobenzol und kennzeichneten sie als Oxyazobenzol, $C_6H_5 \text{---} N \text{===} N \text{---} C_6H_4(OH)$.

¹⁾ Diese Berichte III, 233.

Wir haben uns nun zum Vergleiche diese Verbindung auf dem letzt erwähnten Wege dargestellt, haben sie mit dem aus Azoxybenzol und conc. Schwefelsäure erhaltenen Produkt verglichen und damit sehr ähnlich gefunden.

Beiläufig fanden wir es vortheilhaft, die braunen Harze, welche bei der Darstellung aus dem Diazokörper leicht entstehen, so zu beseitigen, dass wir die Bleiverbindung des Oxyazobenzols darstellten und mit geringen Mengen Schwefelwasserstoffwasser zersetzten (Ueberschuss von Schwefelwasserstoff ist zu vermeiden).

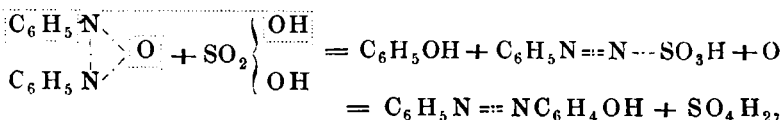
Ferner haben wir bemerkt, dass die anfangs auch in Form granat-rother Pyramiden aus alkoholischer Lösung herauskommenden Krystalle sich bei wiederholtem Umkrystallisiren sehr viel heller färbten und in eigenthümlich rosettenförmiger Anordnung gruppirten.

Den Schmelzpunkt des so nach Kekulé und Hidegh gewonnenen Produktes fanden wir bei 152—153°. Nach der Angabe derselben Forscher geht es beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in einen chlorfreien, sauerstoffreicheren Körper von orangegelber Farbe über. Wir bereiteten uns auch diese Verbindung; sie schmolz bei 143—145°.

Wir haben dann nicht gezögert, die von uns aus Azoxybenzol erhaltene, bei 152—154° schmelzende Substanz einer entsprechenden Behandlung mit Phosphorpentachlorid zu unterwerfen. Es resultirten gleichfalls orangegelbe Nadeln von sehr ähnlichem Aussehen und dem Schmelzpunkt 147°.

Nach alle dem stehen wir nicht an, den durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Azoxybenzol entstandenen Körper gleichfalls als ein Oxyazobenzol zu bezeichnen. Die endgültige Entscheidung darüber, ob dies Oxyazobenzol vollkommen identisch mit dem durch Synthese aus Diazobenzol erhaltenen ist, oder ob die Hydroxylgruppe vielleicht eine andere relative Stellung in diesem als in jenem besitzt, glauben wir bei den vorläufig noch nicht absolut zusammenfallenden Schmelzpunkten der auf verschiedenem Wege erhaltenen Körper einstweilen noch vertagen zu sollen, bis weitere Versuche, namentlich mit der interessanten, mittelst Phosphorpentachlorid gewonnenen Verbindung vorliegen.

Indess haben wir versucht uns eine Vorstellung davon zu machen, durch welchen Mechanismus wohl bei der Einwirkung von Schwefelsäure aus der Azoxyverbindung eine Oxyazoverbindung entstehen könne. Folgende Gleichungen geben von dieser Vorstellung Rechenschaft:



d. h. mit Worten: es könnte das Azoxybenzol mit Schwefelsäure in Phenol, schwefelsaures Diazobenzol und Sauerstoff zerfallen. Von den ersteren beiden Bestandtheilen ist ja aber eben nachgewiesen, dass sie sich zu Oxazobenzol umsetzen können. Der Verbleib der anderen Bestandtheile ergibt sich von selbst.

145. O. Wallach: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Thiamide.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März 1880.)

Es ist früher bereits angeführt worden, dass die Thiamide $S \equiv R \text{---} C \text{---} NHR'$ sich in Alkalien lösen und dass die entstehenden Alkaliverbindungen mit Alkyljodiden besonders leicht in Isothiamide der Formel $SR'' \text{---} R \text{---} C \equiv NR'$ übergehen.

Um die letztere Reaktion auszuführen, war es nicht nöthig die Metallverbindungen der Thiamide in reinem Zustande darzustellen, man konnte sich bequem alkoholischer Lösungen bedienen. Es ist mir indessen gelungen, die betreffenden Natriumverbindungen glatt auf folgendem Wege zu isoliren. Eine concentrirte, alkoholische Lösung des betreffenden Thiamids wird mit einer frisch bereiteten, concentrirten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (1 Molekül Amid auf 1 Atom Natrium) gemengt und dem Gemenge eine hinreichende Quantität Aether hinzugefügt. Es fallen dann die Natriumsalze der Thiamide meist in farblosen, atlasglänzenden Krystallblättchen aus.

Diese Natriumverbindungen sind sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung des Natriumthiacetanilids zeigte folgendes Verhalten gegen Metallsalze. Es wird gefällt: Silbernitrat schwarz; Bleiacetat weiss, wird beim Kochen schwarz; Kupfersulfat gelbgrün; Mercurichlorid weiss, wird beim Kochen gelb; Mercuronitrat schwarzbraun; Ferrichlorid weiss; Kobaltnitrat grünlichlichweiss u. s. f.

Schon durch Kohlensäure werden Lösungen der Natriumverbindungen unter Abscheidung des Thiamids zersetzt und ist diese Art der Zersetzung das geeignetste Mittel, um die Thiamide in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Thiamide, welche von einem gelblichbraunen oder rothen Farbton auf anderem Wege kaum zu befreien waren, wurden sofort rein, wenn sie als Alkalisalz gelöst und statt mit einer anderen Säure mit Kohlensäureanhydrid wieder gefällt wurden. Beispielsweise das Thiooxanilid, $CSNH C_6 H_5 \text{---} CSNH C_6 H_5$, welches man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Oxanilidchlorid ungemein leicht erhält, das aber sonst nur sehr schwierig von einer anhaftenden, intensiv rothgefärbten Verbindung befreit werden