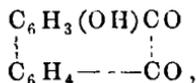


wurden, wenigstens noch eine isomere Säure, deren Kaliumsalz leicht löslich in Wasser ist.

Ausser mit Bromphenanthren wurden auch mit dem durch Rehs<sup>1)</sup> bekannt gewordenen Phenanthrol einige Versuche angestellt. Mit der Diazoverbindung der Sulfanilsäure entsteht eine offenbar in die Klasse der Tropaeoline gehörende, rothfärbende Verbindung, die wir noch nicht in analysirbarer Form erhalten haben. Ferner wurde aus dem Phenanthrol ein Körper dargestellt, der wohl ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen darf. Graebe<sup>2)</sup> hatte bekanntlich kurz nach der Entdeckung des Phenanthrens versucht, durch Verschmelzen der Phenanthrenchinondisulfosäure mit Kalihydrat ein Dioxyphenanthrenchinon darzustellen. Dass das auf dem angegebenen Weg nicht gelingen konnte, ist aus späteren Beobachtungen über das Verhalten des Phenanthrenchinons zu Kalihydrat hervorgegangen. Nun ist das Phenanthrenchinon noch energischer gefärbt als das Anthrachinon, es schien fast sicher, dass die Oxyphenanthrenchinone gleichfalls gefärbte Verbindungen sein würden. Thatsächlich zeigt eine aus dem Phenanthrol gewonnene Verbindung, in der der Analyse nach Phenanthrolchinon,



vorliegt, eine intensiv rothgelbe Färbung. Der Körper löst sich in einer warmen Lösung von saurem, schwefligsauren Natron und scheidet sich daraus beim Versetzen mit Salzsäure und Eisenchlorid als rothes, amorphes Pulver aus. In Alkalien ist er leicht mit carminrother Farbe löslich. Beim Erhitzen über 200° zeigt der Körper partielle Zersetzung. Durch vorsichtige Sublimation liefert er geringe Mengen rother, dem Alizarin ähnlich sehender Nadeln.

Weitere Versuche in den bezeichneten Richtungen behalten wir uns vor.

Bonn, 9. Juni.

## 296. Arthur Calm und Karl Heumann: Ueber einige Substitutionsderivate des Azobenzols.

(Eingegangen am 5. Juni.)

### I. Paradichlorhydrazobenzol und Salzsäure.

Die charakteristische Umlagerung, welche Hydrazobenzol unter dem Einfluss von Säuren erleidet, indem es in das isomere Benzidin

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1252.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 143.

übergeht, ist auch bei verschiedenen substituirten Hydrazobenzolen in analoger Weise beobachtet worden. So geben Metadichlorhydrazobenzol und Metadibromhydrazobenzol die entsprechenden Benzidine, Orthohydrazophenetol liefert Orthodiamidodiphenetol, Metahydrazobenzoëssäure geht in Diamidodiphensäure über. In der Parareihe dagegen bietet die Literatur bezüglich ähnlicher Umlagerungen eine auffallende Lücke und doch schien es nicht ohne Interesse, den Verlauf der Reaktion gerade in dieser Reihe näher zu prüfen, weil im Benzidin die Bindung der beiden Benzolkerne an der Parastelle stattfindet.

Wenn der Wasserstoff im Hydrazobenzol an dieser Stelle z. B. durch Chlor ersetzt ist, so würde — wenn überhaupt Säuren auf den Körper eine Wirkung ausüben — eine Umlagerung zu dem Chlorderivat eines Benzidins mit anderer Kohlenstoffbindung führen müssen. Werigo<sup>1)</sup> gab an, dass er aus (Para-) Bromhydrazobenzol kein Benzidin erhalten habe, und das entsprechende Jodsubstitutionsprodukt zersetzt sich nach Gabriel's<sup>2)</sup> Mittheilung beim Kochen mit Salzsäure unter Jodausscheidung. Eine glattere Reaktion war bei chlorirtem Hydrazobenzol zu erwarten.

Paradichlorhydrazobenzol (Schmp. 122<sup>o</sup>) ist von verschiedenen Chemikern beschrieben worden und lässt sich — ebenso wie das gewöhnliche, nicht chlorirte Azo- und Hydrazobenzol aus Nitrobenzol — leicht durch Digestion des Parachlornitrobenzols mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge darstellen<sup>3)</sup>, wobei die zur Gewinnung der Azokörper sonst häufig angewandte trockne Destillation wegfällt, welche mit Verlust verbunden ist. Wird verdünnte Lauge benutzt und gelinde erhitzt, so lässt sich die Reaktion bei der Bildung des Azokörpers einhalten, während bei energischerer Einwirkung unter bedeutender Selbsterhitzung die Hydrazoverbindung entsteht. Chloranilin bildet sich bei vorsichtiger Arbeit nur in geringfügiger Menge.

Durch verdünnte Säuren wird Paradichlorhydrazobenzol in der Kälte nicht verändert, beim Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure verwandeln sich die farblosen Krystalle, oft ohne im Wesentlichen ihre Form zu ändern, in eine gelbe Substanz, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform prächtig goldglänzende Krystalle liefert, die mit dem von Heumann<sup>4)</sup> auf verschiedene Weise aus Dichlorazoxybenzol dargestellten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 189.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1405.

<sup>3)</sup> Alexeyeff wandte Zinkstaub, eine kleine Menge Alkali und alkoholische Nitrobenzollösung an. Obige, übrigens nicht von uns herrührende Modification dieses Verfahrens empfiehlt sich ganz besonders zur directen Herstellung von Benzidin, wobei man das gesammte Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt u. s. f.

<sup>4)</sup> Diese Berichte V, 912.

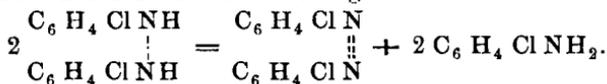
Paradichlorazobenzol identisch sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag ebenfalls genau bei 183° und eine Chlorbestimmung ergab 28.10 pCt. statt 28.29 pCt., wie die Rechnung verlangt.

Die über dem Dichlorazobenzol stehende, saure Flüssigkeit enthält beträchtliche Mengen von salzsaurem Parachloranilin gelöst, welches durch den Schmelzpunkt der Base (gefunden 70° statt 69—70°) und deren Reaktionen identificirt wurde.

Um zu prüfen, ob die Spaltung eine glatte ist und keine sonstigen Produkte entstehen, wurde die Reaktion quantitativ controlirt.

2.36 g Paradichlorhydrazobenzol lieferten bei etwa viertelstündigem Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure 1.08 g fast völlig reines Dichlorazobenzol, welches beim Umkrystallisiren eine nur ganz wenig unkrystallisirbaren, röthlichen Farbstoff enthaltende Mutterlauge lieferte und alsbald den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Die saure Flüssigkeit enthielt 1.61 g salzsaures Parachloranilin.

Die Reaktion besteht also in einer glatten Spaltung des Dichlorhydrazobenzols in Paradichlorazobenzol und Parachloranilin nach der Gleichung:



	Berechnet	Gefunden
Dichlorazobenzol . . . . .	1.17	1.08
Chloranilin . . . . .	1.19	1.25
Angewandtes Dichlorhydrazobenzol	2.36	Summe 2.33.

Paradibromhydrazobenzol (Schmp. 130°) spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in gleicher Weise quantitativ in Paradibromazobenzol (Schmp. 205°) und Parabromanilin (Schmp. 63°).

	Berechnet	Gefunden
Dibromazobenzol . . . . .	0.79	0.83
Bromanilin . . . . .	0.80	0.60
Angewandtes Dibromhydrazobenzol	1.59	Summe 1.52.

Eine ganz analoge Spaltung erleidet bekanntlich auch Hydrazobenzol bei trockner Destillation, indem es in Azobenzol und Anilin zerfällt. Vor Kurzem beobachtete auch Andreae<sup>1)</sup>, dass Dinitroorthoazophenetol, mit Salzsäure behandelt, kein Benzidinderivat liefert, wie dies bei Orthoazophenetol der Fall ist, sondern in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol zerfällt. Verfasser schliesst mit Recht, dass die negativen Nitrogruppen als Ursache für das Nichtentstehen eines Benzidins anzusehen sind; in unserem Falle kann die Anwesenheit des Chlors an und für sich dagegen nicht wohl als Veranlassung

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. N. F. 21, 340.

jener Spaltung betrachtet werden, da es in der Metareihe die Bildung von Benzidinen nicht zu hindern vermag.

Das Nichtentstehen eines Benzidins dürfte dagegen gerade darin begründet sein, dass die Parastelle statt durch Wasserstoff im vorliegenden Falle durch ein negatives Chloratom eingenommen wird, welches fester an den Kohlenstoff gebunden ist und auch die Rolle des Wasserstoffs in einer zu bildenden Amidogruppe nicht zu übernehmen vermöchte.

Von Strecker<sup>1)</sup>, Reichenbach und Beilstein<sup>2)</sup> liegen bezüglich des Verhaltens der Meta- und Parahydrazobenzoësäure gegen Salzsäure Angaben über analoge Spaltung in Azo- und Amidosäure vor, doch bezweifelte Griess<sup>3)</sup> die Richtigkeit der Strecker'schen Angabe in Bezug auf die Metasäure, da er bei dieser Reaktion Metadiamidodiphensäure erhielt und hält auch das Zerfallen der Parasäure für nicht wahrscheinlich.

#### Paradichlorazobenzolmonosulfosäure.

Paradichlorazobenzol lässt sich durch mehrstündiges Erhitzen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140—150° in eine Sulfosäure verwandeln, welche bei Zusatz von Wasser zu dem Reaktionsprodukt in hellbraunen Flocken niederfällt. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet sie feine, rothgelbe Nadeln, welche in kaltem, viel leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Bei 100° entlässt die Säure nicht ihren ganzen Wassergehalt, erleidet aber schon bei 120° tiefgehende Zersetzung. Da auch beim Trocknen im Exsiccator die Substanz ein missfarbiges Aussehen annahm, so wurde von einer Analyse der Säure Abstand genommen und dafür das in prachtvoll goldglänzenden Blättchen krystallisirende Natriumsalz analysirt. Die bei 130° bis zu constant bleibendem Gewicht getrocknete Substanz ergab folgende, auf das Salz einer Monosulfosäure  $C_{12}H_7Cl_2(SO_3H)N_2$  stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	40.79	40.46
H	1.98	2.50
S	9.06	9.16
Cl	20.11	20.07
Na	6.51	6.49

Disulfosaures Natrium würde 14.06 pCt. Schwefel, 15.60 pCt. Chlor, 10.01 pCt. Natrium und 31.64 pCt. Kohlenstoff beanspruchen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 129, 129.

<sup>2)</sup> Ebendas. 132, 150.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1611.

Die Sulfosäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie vermöge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze in kaltem Wasser die meisten Säuren, auch Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Salzen austreibt. Eine wässrige Lösung der Sulfosäure erzeugt z. B. mit Chlornatrium- oder Kaliumnitratlösung sofort flockige Niederschläge, welche die betreffenden Alkalisalze der Sulfosäure darstellen und aus kochendem Wasser leicht krystallisiert erhalten werden können. Auch das Silber- und das Anilinsalz wurden in schönen Krystallen gewonnen. Ebenso wie die von Griess<sup>1)</sup> dargestellte Azobenzolsulfosäure wird auch die chlorirte Säure aus ihrer wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt, wesshalb bei der Darstellung der Sulfosäure dieselbe durch Wasserzusatz völlig ausgeschieden werden konnte. Essigsäure bewirkt dagegen keine Fällung der wässrigen Lösung.

Salze und andere Derivate der Sulfosäure werden später beschrieben werden.

#### Nitroderivate des Paradichlorazo- und -azoxybenzols.

Paradichlorazoxybenzol lässt sich nach Heumann<sup>2)</sup> leicht in eine Mononitroverbindung überführen, welche bei 134° schmelzende, blassgelbe Nadeln bildet. Wir versuchten nun dieses chlorirte Mononitroazoxybenzol durch alkoholisches Schwefelammonium zu reduciren, es zeigte sich jedoch, dass bei kalter Digestion mit diesem Reagenz die Nitrogruppe ungeändert bleibt, während der Azoxykörper in chlorirtes, nitrirtes Azobenzol übergeht.

Das Produkt, welches aus der alkoholischen Flüssigkeit auskrystallisirte (oder durch Wasser gefällt und aus Alkohol krystallisiert wurde), bildet blässgelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystallnadeln, welche dem nitrirten Azoxykörper äusserlich völlig gleichen, aber bei 210° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung eines Mononitrodichlorazobenzols,  $C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2$ , übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden	
C	48.64	48.76	—
H	2.40	2.90	—
Cl	23.98	24.04	23.75.

Es wäre allerdings möglich, dass die Reduktion bis zur Bildung eines Hydrazokörpers fortgeschritten ist, welcher 48.32 pCt. Kohlenstoff, 3.02 pCt. Wasserstoff und 23.82 pCt. Chlor verlangt. Durch die Analyse lässt sich dies nicht bestimmt entscheiden, indess spricht der hohe Schmelzpunkt<sup>3)</sup> ebenso wie die Unveränderlichkeit des Körpers

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 131, S. 89, 154, 208.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 912.

<sup>3)</sup> Chlor-, Brom- und Jodderivate des Hydrazobenzols schmelzen niedriger als die entsprechend substituirten Azobenzol-

bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure dafür, dass in der That keine Hydrazoverbindung, sondern ein Azokörper vorliegt.

Die Frage liesse sich entscheiden durch Vergleichung des Produktes mit einem aus chlorirtem Azobenzol dargestellten Mononitrokörper, aber trotzdem die Nitrirung des Dichlorazobenzols mit rauchender Salpetersäure in der Kälte und unter bester Abkühlung ausgeführt wurde, entstand dennoch kein Nitroazobenzol, sondern dasselbe Mononitroparadichlorazoxybenzol, welches Heumann durch direktes Nitriren des chlorirten Azoxybenzols früher erhalten hatte. Der Schmelzpunkt des blassgelbe Krystalle bildenden Produktes lag bei 133—134<sup>o</sup> und der Chlorgehalt desselben wurde zu 22.81 pCt. gefunden statt 22.76, wie die Formel verlangt.

Gleichzeitige Oxydation bei höherer Nitrirung von Azobenzolderivaten ist schon in mehreren Fällen von anderen Chemikern beobachtet worden; immerhin dürfte es erwähnenswerth sein, dass Paradichlorazobenzol so leicht schon in der Kälte zur Mononitroazoxyverbindung nitriert und oxydirt wird.

Ueber einige andere an der Para-Stelle chlorirte Azobenzolderivate wird später berichtet werden; ausserdem beschäftigen uns Versuche aus mehrfach substituirtten Azobenzolen durch Kalischmelze oder ähnliche Reaktionen zu Azophenolen zu gelangen, welche bis jetzt nur auf andere Weise, nicht aber auf diesem so nahe liegenden Wege dargestellt worden sind. —

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

### 297. Otto Pettersson und Gerhard Ekstrand: Kritik der Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsmethode.

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dampfdichtebestimmungsmethode, welche von V. Meyer in die Chemie eingeführt wurde, ist schon von verschiedenen Forschern auf die wichtigsten Aufgaben der Wissenschaft geprüft worden; man hat die Leistungsfähigkeit derselben bis auf die höchsten Temperaturen ausgedehnt, und die Tragweite der Resultate, welche man schon erungen, scheint beinahe unermesslich. Man würde dabei vielleicht glauben, dass die Schärfe und Genauigkeit dieser Methode jetzt über jeden Zweifel erhaben sei. Das ist jedoch nicht der Fall.

So viel wir wissen, hat man bisher diese Dampfdichtebestimmungsmethode nur in folgender Weise geprüft: Man hat die Dampfdichte reiner organischer Substanzen mit Hilfe derselben bestimmt und da-