

ryum neutralisirt, filtrirt und das Filtrat dann bis zur Krystallbildung eingedampft. Nach 12stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle des Dioxynaphtalindisulfosauren Baryums von der Mutterlauge getrennt und dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von Thierkohle gereinigt. Die Dioxynaphtalindisulfosäure wird im freien Zustande gewonnen, wenn man dieses Baryumsalz mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums und genügendem Eindampfen der Lösung schießt sie beim Erkalten in weissen Nadeln, oder Blättchen an. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber an feuchter Luft nicht zerfliesslich.

Baryumsalz,  $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2, Ba + 2H_2O$ .

Wie oben dargestellt, bildet es weisse, sehr kleine Körnchen oder mikroskopische Blättchen, welche selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind. Salzsäure zeigt keine Einwirkung darauf.

0.319 g, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei  $160^{\circ}$  0.025 g Wasser.

0.294 g, bei  $160^{\circ}$  getrocknet, gaben 0.151 g schwefelsaures Baryum.

| Obige Formel verlangt |           | Gefunden  |
|-----------------------|-----------|-----------|
| $2H_2O$               | 7.33 pCt. | 7.34 pCt. |
| Ba                    | 30.11 -   | 30.20 -   |

Auch die Dioxynaphtalindisulfosäure liefert mit Diazoverbindungen bemerkenswerthe, gelbe, rothe und violette Farbstoffe, welche jedoch in der Regel nicht ganz so schön sind, als diejenigen, welche vermittelt der  $\beta$ -Naphtalindisulfosäuren erhalten werden. Berücksichtigt man ferner noch, dass das Dioxynaphtalin und folglich auch seine Disulfosäure einigermaassen schwierig in grossen Quantitäten darstellbar sind, so dürfte für diesen Farbstoff kaum eine grosse technische Verwendung in Aussicht stehen.

#### 471. J. Zimmermann: Azoverbindungen des Paramononitrodiphenyls.

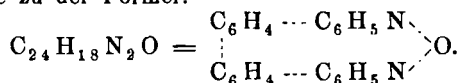
(Eingegangen am 28. Oktober.)

##### Azoxydiphenyl.

Die Darstellung des Diphenyls geschah nach der von Berthelot angegebenen Methode; zur Ueberführung desselben in die Mononitroverbindung wurde es in Eisessig, der auf  $60-70^{\circ}$  erwärmt war, gelöst und durch rauchende Salpetersäure, die mit der gleichen Menge

Eisessig vermischt war, nitriert<sup>1)</sup>). Beim ruhigen Erkalten schieden sich zolllange Nadeln aus, welche allmählich das ganze Gefäß erfüllten und bei auffallendem Lichte prachtvolle Farbenreflexe zeigten; die Krystalle schmolzen, aus Alkohol umkrystallisirt, constant bei 113°.

Das so erhaltene Paramononitrodiphenyl wurde in heissem Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali gekocht. Es schied sich bereits nach wenigen Minuten eine röthliche Krystallmasse aus, die bei weiterm Erhitzen noch vermehrt wurde; sie stellte, abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus Eisessig, dem einige Tropfen concentrirter Salpetersäure zur Entfärbung zugesetzt waren, gereinigt, eine bei 205° schmelzende, in Wasser und Alkohol unlösliche, in Eisessig schwer lösliche Verbindung dar, die in schwach gelblich gefärbten, kleinen, glänzenden Schuppen krystallisirt. Eine Analyse führte zu der Formel:



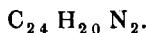
Es wurden gefunden in 0.22 g Substanz 0.1100 g Wasser, entsprechend 5.45 pCt. Wasserstoff und 0.6620 g Kohlensäure, entsprechend 82.07 pCt. Kohlenstoff.

|                 |     | Berechnet | Gefunden |
|-----------------|-----|-----------|----------|
| C <sub>24</sub> | 288 | 82.28     | 82.07    |
| H <sub>18</sub> | 18  | 5.15      | 5.45     |

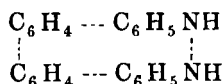
#### Hydrazodiphenyl.

Lässt man auf Azoxydiphenyl alkoholisches Schwefelammonium in geschlossenen Röhren bei 100° einwirken, so findet man nach Verlauf mehrerer Stunden nichts mehr vom festen Azoxydiphenyl, der ganze Röhreninhalt bildet eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten von weissen, prachtvoll perlmutterglänzenden Krystallen durchsetzt ist. Abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man den Körper in kleinen, bei 247° schmelzenden Plättchen von starkem Atlasglanz; er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Aether; beim Stehen an der Luft nimmt er allmählich eine braune Färbung an, wie solche bei Hydrazoverbindungen überhaupt des Oefteren beobachtet wurden.

Die Analyse führte zu der Formel:



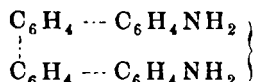
Es ergaben nämlich 0.2092 g Substanz 0.1130 g Wasser, entsprechend 6 pCt. Wasserstoff und 0.6544 g Kohlensäure, entsprechend 85.32 pCt. Kohlenstoff.



<sup>1)</sup> H. Lüddens, diese Berichte VIII, 870.

|                 |     | Berechnet | Gefunden |
|-----------------|-----|-----------|----------|
| C <sub>24</sub> | 288 | 85.71     | 85.32    |
| H <sub>20</sub> | 20  | 5.95      | 6        |

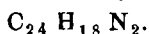
Der Gedanke lag nahe, die neue Hydrazoverbindung nach Analogie mit jenen in der Einleitung bereits erwähnten Hydrazoverbindungen in eine dem Benzidin entsprechende Basis überzuführen, welche dann als Diphenyl-Diamidodiphenyl, oder als Diphenyl-Benzidin anzusprechen gewesen wäre:



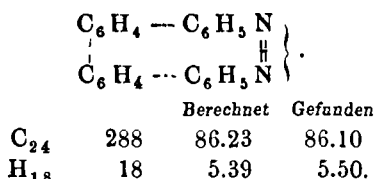
Aber weder durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure, noch durch Digestion der Hydrazoverbindung mit Säuren im geschlossenen Rohr bis zu 280° konnte die gewünschte Basis erhalten werden; stets wurde die unveränderte Substanz wieder ausgeschieden.

### Azodiphenyl.

Die zwischen dem Azoxydiphenyl einerseits und dem Hydrazodiphenyl andererseits theoretisch mögliche Azoverbindung war auf verschiedene Weise zu erhalten. Einmal konnte sie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Nitroverbindung des Diphenyls in ätherischer Lösung entstehen, es konnte ferner die Einwirkung oxydirender Agentien auf die Hydrazoverbindung zum Ziele führen und schliesslich stand zu erwarten, dass analog der Entstehungsweise des Azobenzols aus Hydrazobenzol, welches sich bei der trockenen Destillation gerade auf in Azobenzol und Anilin spaltet, unter denselben Bedingungen Azodiphenyl sich bilden würde. Ich habe alle drei Methoden in Anwendung gebracht und in jedem Falle das gewünschte Produkt isoliren können. Am besten erwies sich jedoch die Methode der Oxydation, und zwar mittels Eisenchlorid. Man löst zweckmässig das Hydrazodiphenyl in heissem Alkohol und fügt eine ebenfalls heisse, alkoholische Lösung von Eisenchlorid hinzu: sofort fällt eine rothe, pulverförmige Substanz; da durch Ferrocyankalium der Ueberschuss des hinzugefügten Eisenchlorids sicher nachgewiesen werden kann, so ist auch der Moment leicht erkannt, in welchem sämtliches Hydrazodiphenyl in die Azoverbindung übergegangen ist. Der neugebildete Körper wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus reinem Benzol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel er in Form wohlausgebildeter, orangerother Plättchen anschießt; er ist in Wasser, Alkohol und Eisessig unlöslich, leicht löslich in Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei 249—250°. Die Analyse führte zu der Formel:



Es ergaben 0.2000 g Substanz 0.1000 g Wasser, entsprechend 5.50 pCt. Wasserstoff und 0.6314 g Kohlensäure, entsprechend 86.10 pCt. Kohlenstoff.



Die Identität des aus Natriumamalgam und Mononitrodiphenyl, sowie des durch trockne Destillation von Hydrazodiphenyl erhaltenen Azodiphenyls mit dem aus Hydrazodiphenyl und Eisenchlorid dargestellten wurde durch den Schmelzpunkt constatirt. Das bei der Destillation entstehende Amidodiphenyl zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt.

#### 472. J. Zimmermann: Derivate des Paraamidodiphenyls (Xenylamins).

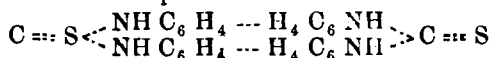
(Eingegangen am 28. Oktober.)

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidodiphenyl.

Im Jahre 1873 hatte J. Strackosch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzidin studirt und dabei einen Sulfoharnstoff erhalten, dem er folgende Constitution zuschrieb:



er liess es aber unentschieden, ob nicht, da man doch die Verschmelzung zweier Benzolgruppen im Benzidinmolekül annehmen müsse, jener einfachern Formel die complexere:



zu substituiren sei, da ja beide hinsichtlich ihrer procentischen Zusammensetzung vollkommen identisch sind. Dieser Sulfobenzidinharnstoff, der in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, liefert weder durch Behandlung mit Salzsäure, noch mit Phosphorsäureanhydrid ein Senföl.

Ich habe die Monoamidoverbindung des Diphenyls in derselben Richtung untersucht.

Löst man trocknes Amidodiphenyl in absolutem Alkohol, fügt Schwefelkohlenstoff im Ueberschuss, sowie zur Beschleunigung der Reaktion einige Cubikcentimeter einer verdünnten Natronlauge hinzu und erhitzt mehrere Stunden am Rückflusskühler, so bemerkt man alsbald eine krystallinische Ausscheidung in der anfangs klaren Flüssigkeit,