

551. René Bohn und K. Heumann: Ueber Paraazophenol.

(Eingegangen am 23. December.)

Gelegentlich einer früheren Arbeit über substituirte Azoverbindungen erwähnten A. Calm und K. Heumann¹⁾ die Möglichkeit, aus substituirtem Azobenzol durch Kalischmelze zu Azophenolen zu gelangen, welche bis jetzt noch nicht auf diesem Wege dargestellt worden sind. Mittlerweile hat Hr. Limpricht²⁾ versucht, zwei Azobenzoldisulfosäuren, welche er durch direkte Sulfirung des Azobenzols erhalten hatte, durch Kalischmelze in Phenole überzuführen, ohne jedoch den gewünschten Erfolg zu erreichen.

Wir erhielten ein besseres Resultat, indem wir zunächst von der Oxyazobenzolsulfosäure ausgingen, welche nach Tschirwinsky³⁾ durch Sulfirung des Oxyazobenzols erhalten wird und die Constitution



besitzt.

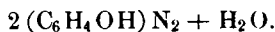
Diese Verbindung wurde in Kalilauge gelöst und mit der fünf-fachen Menge an Kali während mehrerer Stunden bei 250⁰ geschmolzen.

Die in wenig Wasser gelöste Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der sich ausscheidende braune Niederschlag nach dem Auswaschen getrocknet und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol in hellbraunen Nadeln krystallisirte, welche einen schönen blauen Reflex zeigten. Dieselben schmolzen mit beginnender Zersetzung bei 204⁰ C. Die Krystalle enthalten 7.66 pCt. Wasser, welches durch Trocknen bei 100⁰ ausgetrieben wurde.

Die Verbrennung der wasserfreien Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für Azophenol
C	67.43	67.28 pCt.
H	5.10	4.67 „
N	—	13.08 „

Diese Zahlen stimmen auf Azophenol. Die Krystalle besaßen also die Formel:



Wassergehalt berechnet 7.75, gefunden 7.66 pCt. Die Ausbeute war indessen eine schlechte.

Weiterhin gelang es auch, aus der Paraazobenzoldisulfosäure, welche nach Laar⁴⁾ durch Oxydation von Sulfanilsäure mit

1) Diese Berichte XIII, 1185.

2) Diese Berichte XIV, 1359.

3) Journal der russischen chem. Gesellschaft 5, 217.

4) Journal für praktische Chemie [2] 20, 264.

Kaliumpermanganat dargestellt wurde, durch Kalischmelze Paraazophenol zu erhalten. Es wurde *p*-Azobenzoldisulfosaures Kalium mit dem fünffachen Gewicht an Kaliumhydroxyd kurze Zeit bei 250° geschmolzen und zur Gewinnung des Phenolkörpers die Masse, wie oben angegeben, weiter verarbeitet. Das erhaltene Produkt zeigte in Bezug auf Aussehen und Schmelzpunkt (204° C.) vollkommene Identität mit dem auf andere Art dargestellten Paraazophenol.

Bis jetzt kennen wir also folgende Bildungsweisen des Paraazophenols:

1. Schmelzen von Paranitrosophenol¹⁾ oder
2. Paranitrophenol mit Kaliumhydroxyd²⁾,
3. Combination von Diazophenol mit Phenol³⁾,
4. Schmelzen von Oxyazobenzolsulfosäure und
5. Schmelzen von symmetrischer Paraazobenzoldisulfosäure mit Kaliumhydroxyd.

Nitrirungsversuch des Paraazophenols.

Behandelt man Paraazophenol mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme oder mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, so entsteht ein Nitrokörper, welcher nach der Ausfällung durch Wasser und aus Alkohol krystallisirt hellgelbe Nadeln bildete. Derselbe löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in warmem und krystallisirt aus heissem Wasser in gelblich weissen, rechtwinkligen Tafeln, die bei 113° schmelzen und leicht sublimiren.

Die Analyse ergab:

C	39.20	H	2.58 pCt.
---	-------	---	-----------

Diese Zahlen stimmen mit einem Dinitrophenol, welches 39.13 pCt. Kohlenstoff und 2.17 pCt. Wasserstoff verlangt. Der Schmelzpunkt 113° C. ist derjenige des Dinitrophenols 1. 2. 4. Hiernach hatte sich also die Azogruppe gespalten.

Um den Körper noch besser zu identificiren, wurde sein Natriumsalz dargestellt. Dasselbe bildete hellgelbe Nadeln und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2ONa + H_2O$
Krystallwasser	8.08	8.03 pCt.
Natrium . .	10.31	10.02 »

Die Nitrirung des Paraazophenols in Eisessiglösung ergab kein anderes Resultat. Obwohl die Salpetersäure in sehr verdünntem Zu-

¹⁾ Jäger, diese Berichte VIII, 1499.

²⁾ Weselsky und Benedikt, Ann. Chem. Pharm. 196, 340.

³⁾ Weselsky und Benedikt, Ann. Chem. Pharm. 196, 340.

stande zur Wirkung kam, entstand doch kein Nitroderivat des Paraazophenols, sondern wiederum dasselbe 1.2.4 Dinitrophenol, wie bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure.

Eine ähnliche Beobachtung erwähnten schon die HH. Wallach und L. Kiepenheuer ¹⁾, welche bei der Nitrirung von Oxyazobenzol ebenfalls ein Binitrophenol erhielten, dessen Schmelzpunkt sie zu 110 bis 111° C. angaben. Eine von uns durch Nitrirung des Oxyazobenzols erhaltene, gelbe Krystalle bildende Verbindung schmolz bei 112° und zeigte ebenfalls die Eigenschaften des 1.2.4 Dinitrophenols.

Paraazophenolsulfosäure.

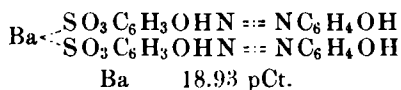
Weit weniger energisch wie Salpetersäure wirkt Schwefelsäure auf Paraazophenol, indem die Sulfogruppe in das Molekül eintritt, ohne die Stickstoffbindung zu zerreißen.

Zur Sulfirung wurde Paraazophenol mit dem doppelten Gewicht an rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich eine Probe in Wasser klar auflöste. Durch Zusatz von wenig Wasser zu dem Reaktionsprodukt schied sich eine krystallinische Masse aus, welche einen grüngoldenen metallischen Glanz besass.

Die erhaltene Sulfosäure wurde aus Wasser umkrystallisirt und durch Zusatz von Baryumchlorid in ihr Baryumsalz überführt, welches aus der Lösung in braunrothen Krusten krystallisirte. Die Baryumbestimmung ergab:

Ba 18.79 pCt.

Berechnet für die Formel



Ba 18.93 pCt.

Zürich. chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

552. W. L. Goodwin: Ueber die Natur der Lösung.

(Eingegangen am 1. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium von University-College, Bristol.]

Der Zweck dieser Untersuchung ist etwas Licht auf die Art und Weise zu werfen, in welcher sich die Bestandtheile einer Lösung zu einander verhalten. Die eingeschlossene Methode war den Einfluss einer gleichen Anzahl von Molekülen von metallischen Chlorverbindungen auf die Löslichkeit des Chlors in Wasser festzustellen. Von einigen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2618.