

und Salzsäure erhaltene Metamidophenol verhalten sich in ihren Reaktionen dem Metatoluylendiamin resp. Phenylendiamin absolut analog. Mit salpetriger Säure entstehen braune, in die Klasse der Bismarkbraune gehörende Farbstoffe, mit Diazverbindungen Chrysoidine, die sich, da noch eine freie Amidogruppe vorhanden ist, nochmals diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Phenolsulfosäuren, Oxyssäuren weiter combiniren lassen.

Mit Paraphenylendiamin und Homologen, mono- und disubstituirten Diaminen der gleichzeitigen Oxydation unterworfen giebt das Metaamidokresol eine neue Reihe von Neutralfarben; ähnliche Körper erhält man direkt durch Erhitzen mit Nitrosodimethylanilin.

Ueber diese, sowie über eine Anzahl anderer Farbstoffe, die sich aus Diaminen und Amidophenolen bilden, werden wir gelegentlich weiter berichten.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie

75. René Bohn und K. Heumann: Zur Charakteristik der Azophenole.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ erwähnten wir das Verhalten des *p*-Azophenols gegen Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure. Wie an der citirten Stelle angeführt worden ist, zerfällt *p*-Azophenol bei der Nitrirung, selbst in Eisessiglösung, unter völliger Abspaltung der Azogruppe und liefert nur Dinitrophenol (1.2.4). Im Nachfolgenden theilen wir die Resultate weiterer Untersuchungen über das Verhalten des *p*- und *o*-Azophenols gegen Reagentien mit.

Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Azophenolsulfosäure.

Da sich Phenole mitunter leichter nitriren, wenn man sie in Form von Sulfosäuren anwendet, so untersuchten wir das Verhalten der *p*-Azophenolmonosulfosäure gegen Salpetersäure. Die Sulfosäure wurde in warme Salpetersäure eingetragen und der Nitrokörper durch Wasser gefällt. Das etwas harzige Nitrirungsprodukt löste sich mit Leichtigkeit in Ammoniak und der aus dem krystallisirten Ammoniumsalz erhaltene Nitrokörper besass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 113—114° C. und hatte alle Eigenschaften des 1.2.4 Dinitrophenols, welches schon durch Nitrirung des *p*-Azophenols erhalten worden war.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3037.

Aus der vom Nitrokörper befreiten Flüssigkeit wurde durch Chlorbaryum die entstandene Schwefelsäure nachgewiesen. Es wird also auch in diesem Falle die Azogruppe zerstört unter Bildung von 1. 2. 4 Dinitrophenol, indem gleichzeitig die Schwefelsäure abgespalten wird.

Einwirkung von Salpetersäure auf *o*-Azophenol.

Während Andreae¹⁾ durch Nitriren von *p*-Azophenetol Dinitrophenetol und Trinitroazoxyphenetol erhalten hat, bildeten sich bei der Nitriren von *o*-Azophenetol zwei Dinitro-*o*-azophenetole, wovon das eine den Schmelzpunkt 190° C., das andere den Schmelzpunkt 284—285° C. besass. Ganz analog sollte man erwarten, dass durch Nitriren von *o*-Azophenol ein Nitroderivat dieses Körpers entsteht.

Das *o*-Azophenol, welches nach den Angaben von Weselsky und Benedikt in gleicher Weise wie das *p*-Azophenol durch Schmelzen von *o*-Nitrophenol mit Kali erhalten wurde²⁾, krystallisirt in goldglänzenden Blättchen und sublimirt unzersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 171° C.

Es wurde in warmem Eisessig gelöst und mit concentrirter Salpetersäure versetzt. Die dabei entstehende heftige Reaction zeigte an, dass die Nitriren eingetreten war. Nachdem die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hatte und eine Probe derselben mit Wasser einen gelben Niederschlag gab, wurde die Nitriren als beendet angesehen. Beim Erkalten krystallisirte der Nitrokörper in wohlausgebildeten gelben Blättchen. Nach 5—6 maligem Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus Wasser resultirten schöne Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 122—123° C. zeigten. Dieser Schmelzpunkt sowie das Aussehen der Krystalle ihres Ammonium- und Natriumsalzes zeigen, dass Pikrinsäure gebildet wurde.

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

Gefunden	Ber. für $C_6H_2(NO_2)_3ONa$
Na 9.01	9.15 pCt.

Wie bei *p*-Azophenol hatte sich also auch hier die Azogruppe abgespalten; dass im vorliegenden Fall kein Dinitrophenol, sondern Pikrinsäure gebildet wird, kann wohl der zufällig stärker gewordenen Reaction zugeschrieben werden.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2105.

²⁾ Ann. Chem Pharm. 196, 340.

Einwirkung von Chlor auf *p*-Azophenol.

p-Azophenol wurde in Eisessig gelöst und ein trockener Chlorstrom in die Lösung eingeleitet. Schon die ersten Gasblasen bewirkten die Fällung eines aus lauter kleinen Nadeln bestehenden Niederschlags. Derselbe verschwand aber bald, und die zuerst dunkelbraune Lösung wurde nach längerem Einleiten von Chlor unter Wärmeentwicklung farblos. Zur Entfernung des überschüssigen Chlors wurde die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit Wasser versetzt. Es fiel ein Oel nieder, welches bald in langen weissen Nadeln erstarrte, dieselben waren chlorhaltig und besaßen den charakteristischen Geruch der Chlorphenole. Zur Reinigung wurde das erhaltene Chlorderivat mit Wasserdampf destillirt. Es wurden auf diese Weise lange weisse Nadeln erhalten, welche sich an der Luft röthlich färbten. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol besass der Körper den Schmelzpunkt 67—68° C., welcher der des Trichlorphenols ist.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2Cl_3OH$
Cl	53.66	53.91 pCt.

Wie durch Salpetersäure wird auch durch Chlor die Azogruppe im Paraazophenol abgespalten, wobei an die Stelle der Stickstoffbindung, also in die Parastelle zum Hydroxyl, ein Chloratom tritt, während gleichzeitig zwei andere Chloratome an die Stelle von Wasserstoff eintreten.

Der aus dunkelvioletten Nadelchen bestehende Niederschlag, welcher beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Paraazophenol zunächst gebildet wurde, war chlorfrei und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, den Schmelzpunkt 195—196°. Die Substanz war in Wasser, Aether, kaltem Alkohol fast unlöslich, wird dagegen von Alkalien mit brauner Farbe aufgelöst. Die Vermuthung, dass ein Chlorprodukt des Paraazophenols vorlag, wurde nicht bestätigt, da der Körper sich chlorfrei erwies, dagegen Stickstoff darin nachgewiesen werden konnte. Es wäre nun zu erwarten, dass ein Oxydationsprodukt des Paraazophenols entstanden sei. Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für Azophenol $C_6H_4OHN = NC_6H_4OH$
C	67.27	67.28 pCt.
H	5.32	4.67 »

Diese Zahlen stimmen also mit dem unveränderten Paraazophenol ziemlich überein; die etwas zu grosse Wasserstoffmenge lässt sich dadurch erklären, dass der Wasserstoffgehalt der Substanz an sich

sehr gering ist und wenig Feuchtigkeit das Resultat stark beeinflussen müsste. Der Körper wurde in alkalischer Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden und zeigte nunmehr auffallender Weise alle Eigenschaften des Paraazophenols. Er war leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirte aus verdünntem Alkohol in braunen Nadeln und schmolz scharf bei 200° C., dem Schmelzpunkt des reinen Paraazophenols. Vorerst scheint es schwierig jenes Verhalten aufzuklären, indess liegt die Vermuthung nahe, dass eine andere Modifikation des Paraazophenols aus dem Eisessig durch das Chlor abgeschieden wurde.

Einwirkung von Chlor auf *o*-Azophenol.

Trichlororthoazophenol.

Ganz anders wie auf Paraazophenol wirkt Chlor auf Orthoazophenol. Leitet man nämlich einen starken Chlorstrom in eine Lösung von Orthoazophenol in Eisessig, so wird die zuerst braun gefärbte Flüssigkeit heller, und es scheidet sich unter Wärmeentwicklung ein gelber Niederschlag, der auch bei anhaltendem Einleiten von Chlor nicht verändert wird, ab. Derselbe wurde filtrirt und mit Wasser und Alkohol abgewaschen. Aus Benzol, in welchem der Körper ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt er in langen rothgelben Nadeln, die schönen Seidenglanz besitzen. In Alkohol und Ligroin ist die Substanz sehr schwer löslich, kann jedoch daraus in kleinen orange-gelben, ebenfalls seidenglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Durch Sublimation erhält man lange rothgelbe Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 235° C. besitzen. Der Körper erwies sich bei der qualitativen Prüfung sowohl als chlor- und stickstoffhaltig. Dieser Umstand, sowie die rothe Farbe der Substanz zeigten, dass diesmal die Azogruppe nicht abgespalten war, sondern die Bildung eines chlorirten Azophenols stattgefunden hatte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für Dichlororthoazophenol	Berechnet für Trichlororthoazophenol
C	44.99	50.88	45.35 pCt.
H	2.57	2.83	2.20 »
N	—	9.82	8.81 »
Cl	33.62	25.08	33.54 »

Die gefundenen Zahlen stimmen hiernach auf ein Azophenol, in welchem drei Wasserstoffatome durch drei Chloratome ersetzt sind. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit schön rother Farbe und giebt durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. Ferrichlorid, eine tiefrothe Färbung.

Es ist auffallend, dass eine ungerade Anzahl von Chloratomen eingetreten ist, indess liegen viele ähnliche derartige Fälle in der Literatur vor. Einen ganz wesentlichen Unterschied bedingt folglich die Stellung der Hydroxylgruppe zur Stickstoffbindung im Verhalten des Körpers gegen Chlor; während bei Paraazophenol durch Chlor mit Leichtigkeit die Azogruppe total abgespalten wurde, ohne die Stickstoffbindung aufzulösen.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

76. A. Potilitzin: Ueber die Hydrate des Kobaltchlorürs und über die Ursache der Farbenverschiedenheit dieses Salzes.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ändert das wässrige Kobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bei gewissen Bedingungen, z. B. beim Erwärmen und bei der Anwendung einiger Lösungsmittel, seine rothe Farbe in eine blaue oder dunkelviolette. Einige Gelehrte erklären diese Farbenänderung durch den Verlust des Krystallwassers und die Bildung des blauen, wasserfreien Salzes; nach einer anderen Meinung geht das wässrige Kobaltchlorür beim Erwärmen, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in eine neue, blaue, isomere Modifikation über. Diese letztere Meinung stützt sich fast ausschliesslich auf die Arbeiten von Bersch¹⁾ über diesen Gegenstand.

Nach den Angaben von Bersch bildet das Kobaltchlorür drei Hydrate: 1. Das sechsfach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, von rother Farbe bei gewöhnlicher Temperatur; es schmilzt bei 86° und beginnt bei 111° das Krystallwasser zu verlieren. 2) Das vierfach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, von rosenrother Farbe, welches sich bei 116° aus dem ersten Hydrate bildet, und 3. das zweifach gewässerte Hydrat, $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches sich aus beiden ersteren beim Erwärmen bis 121° bildet. Das zweifach gewässerte Hydrat existirt in zwei verschiedenen, isomeren Modifikationen, von welchen die eine bei 121° entsteht und eine geschmolzene Krystallmasse von dunkelvioletter Farbe bildet; während die andere sich beim Trocknen des sechsfach gewässerten Hydrats über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bildet und das Aussehen eines Krystall-

¹⁾ Sitzungsber. der Wiener Akademie Bd. 56, p. 724.