

einen kleinen Theil des Aethers verseifend einzuwirken, indem sich Nitronaphtolammonium bildet, während der grössere Theil in die erwähnte dunkel gefärbte Materie übergeht, die nicht weiter untersucht wurde.

Die erwartete Zersetzung tritt dagegen bei 8stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° vollständig ein. Das Zersetzungsprodukt durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt, krystallisirt in langen, glänzenden, orangerothern Nadeln und schmilzt bei 126—127°. In Alkohol löst es sich leicht, in kochendem Wasser ist es nur wenig löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab: N = 14.55, die Formel $C_{10}H_6NO_2 \cdot NH_2$ verlangt: N = 15.89. Das so erhaltene Nitronaphtylamin scheint mit dem von Jacobson¹⁾ aus Nitro- β -acetnaphthalid dargestellten, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 126—127° liegt, identisch zu sein. Für letztere Annahme sprechen namentlich die Eigenschaften eines Nitronaphtols, welches der Nitronaphtoläthyläther, aus welchem das Naphtylamin gewonnen wurde, mit alkoholischem Kali lieferte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103° und stimmt hierin mit dem von Jacobson aus dem Nitro- β -acetnaphthalid, welches seinem Nitronaphtylamin zu Grunde liegt, dargestellten Nitronaphtol überein. Ich beabsichtige, um die Constitution des Nitronaphtylamins festzustellen, dasselbe nach den Angaben von Jacobson durch Reduktion der entsprechenden Acetverbindung in die Anhydrobase überzuführen.

104. O. Wallach und A. Kölliker: Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf Amidoazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits vor einiger Zeit ist mitgetheilt worden²⁾, dass salzsaures Amidoazobenzol beim Erhitzen mit Essigsäure leicht in einen indulinartigen Farbstoff übergeht. Dieselbe Umwandlung bewirkt, wie wir fanden, starke wässerige Salzsäure. Schliesst man Amidoazobenzol mit rauchender Salzsäure in Röhren ein und erhitzt einige Zeit auf 100°, so bilden sich erhebliche Mengen eines Indulin. Dem Plan, welcher uns zunächst bei der Verfolgung dieser Beobachtungen leitete, nämlich nach eingehendem Studium der angegebenen Bildungsweise

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1791.

²⁾ O. Wallach, diese Berichte XV, 2829.

die Constitution der Induline zu erörtern, haben wir neuerdings entsagt, da von anderer Seite Mittheilungen über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt sind; einige der von uns angestellten Versuche möchten wir aber beschreiben, weil sie uns einiges Interesse zu haben scheinen.

Kocht man 10 Theile reines salzsaures Amidoazobenzol mit 100 Theilen Salzsäure (1.12 spec. Gew.) an aufsteigendem Kühler, so ist nach Verlauf von wenigen Stunden alles Amidoazobenzol zerlegt. Leitet man jetzt durch die entstandene bräunlich roth gefärbte und ein wenig theerige Produkte enthaltende Flüssigkeit einen Dampfstrom, so geht ein krystallinischer Körper in das Destillat, der aus letzterem leicht mit Aether ausgeschüttelt werden kann und nach dem Verdunsten des Aethers als weisse, nach dem Trocknen leicht sublimirende Krystallmasse hinterbleibt. Derselbe Körper kann natürlich auch durch direktes Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Aether erhalten werden. In diesem Fall ist er meist mit färbenden Substanzen verunreinigt, von denen er durch Sublimation getrennt werden kann. Die nach der Sublimation gewonnenen weissen Krystallnadeln sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkalien und zeigen einen bedeutenden Chlorgehalt. Schon der bei verschiedenen Darstellungen verschieden gefundene Schmelzpunkt ($120-127^{\circ}$, 128 bis 130° , $125-135^{\circ}$, $143-145^{\circ}$, $156-157^{\circ}$) zeigt aber an, dass man es mit einem Gemenge zu thun hat. Es wurde daher die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei blieb ein geringer, nach dem Sublimiren über 200° schmelzender Rückstand, aus der Lösung aber wurden zunächst lange, haarförmige, weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt $129-130^{\circ}$ erhalten. Eine Bestimmung des Chlors in denselben ergab:

Ber. für $C_6Cl_3H_3O_2$	Gefunden
Cl 49.88	49.78 pCt.

Die Lösung dieser Krystalle in kochendem Wasser liess nach Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure einen gelben krystallinischen Niederschlag fallen. Nach dem Trocknen und Sublimiren schmolz diese Verbindung bei $163-164^{\circ}$ und zeigte einen intensiv chinonartigen Geruch. Danach ist nicht zu bezweifeln, dass die letztere Substanz Trichlorchinon und das analysirte Produkt Trichlorhydrochinon war, der in sehr geringer Menge auftretende, in Wasser unlösliche Rückstand aber Tetrachlorhydrochinon. In anderen Parthien der ursprünglichen Substanz wurde ein Chlorgehalt von 39.8, beziehungsweise 42.57 pCt. Chlor gefunden. Für Dichlorhydrochinon berechnet sich 39.56 pCt. Cl.

Die mit Wasserdämpfen aus saurer Lösung flüchtigen Antheile der Zersetzungsprodukte des Amidoazobenzols mit Salzsäure bestanden mithin aus einem Gemenge gechlorter Hydrochinone.

Diese Substanzen werden aber nur in verhältnissmässig geringer Menge gebildet, die Hauptprodukte befinden sich in der rückständigen salzsauren Flüssigkeit. Dampft man dieselbe im Wasserbade ein und behandelt die fast trockene Substanz mit concentrirter Salzsäure, so geht ein Theil in Lösung, ein anderer bleibt als krystallinischer, in concentrirter Salzsäure fast unlöslicher Rückstand. Die salzsaure Lösung enthält neben etwas Farbstoff grosse Mengen von Anilin und auch Ammoniak. Der Rückstand besteht wesentlich aus dem Chlorhydrat einer festen Base, die mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und durch Destillation und Krystallisation gereinigt wurde.

Der Siedepunkt der Base lag zwischen 265—268°. Der Schmelzpunkt bei 140°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_8N_2$	Gefunden
C	66.66	66.14 pCt.
H	7.40	7.43 »

Die feste Base ist also Paraphenyldiamin. Zum Ueberfluss wurde die Krystallform der aus einem Gemenge von Chloroform und Alkohol krystallisirten Base mit dem von *p*-Phenyldiamin anderer Bereitungsweise verglichen und die Identität nachgewiesen. Hr. Dr. Hintze, welcher die Güte hatte, diese Bestimmungen auszuführen, hat bei der Gelegenheit die von uns erhaltenen Paraphenyldiaminkrystalle genau gemessen und theilt über dieselben folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.3772 : 1 : 1.3624$$

$$\alpha = 67^\circ 2'.$$

Flächen:

$$(001)_oP. \infty P(110). + P \infty (101).$$

Normalenwinkel:

$$001 : 110 = 76^\circ 1'$$

$$001 : \bar{1}01 = 56^\circ 1'$$

$$\bar{1}01 : \bar{1}10 = 70^\circ 16'$$

$$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 103^\circ 29' \text{ (berechnet)}$$

$$= 103^\circ 37' \text{ (gemessen).}$$

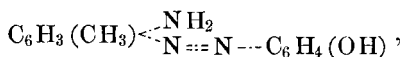
Die gleichzeitige Anwesenheit von Anilin und Paraphenyldiamin in dem Spaltungsprodukt des Amidoazobenzols lässt sich übrigens auch daran leicht erkennen, dass Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) in der sauren Lösung sofort eine prachtvolle und intensive grüne oder blaue Färbung hervorrufen.

Die Reinigung der erwähnten Körper wird durchgehends durch anhaftende röthlich violette Farbstoffe etwas erschwert¹⁾, auch muss bemerkt werden, dass namentlich in der dunkel gefärbten alkalischen Flüssigkeit, welche zum Freimachen des Paraphenylendiamins aus seinen Salzen diene, sich in kleiner Menge noch ein anderer Körper befindet, der weder der alkalischen noch der sauren Lösung mit Aether entzogen werden konnte und wahrscheinlich Paraamidophenol ist.

Durch das Vorstehende ist erwiesen, dass das Amidoazobenzol unter dem Einfluss wässriger Salzsäure ungemein schnell zerfällt und zwar — wenn man von den nur in geringer Menge auftretenden anderen Substanzen absieht — wesentlich in Anilin, *p*-Phenylendiamin, gechlorte Hydrochinone. Diese Spaltung ist aber nur erklärlich unter der Annahme, dass bei dieser Reaktion die Salzsäure wirkt wie freier Wasserstoff und freies Chlor (analog der Jodwasserstoffsäure). Der Wasserstoff reducirt das Amidoazobenzol nach der Gleichung: $C_6H_5N_2C_6H_4NH_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2$, das Chlor im Entstehungszustande wirkt zunächst oxydirend auf das *p*-Phenylendiamin ein, welches in Chinon übergeföhrt wird, das Chinon wird durch Salzsäure in Chlorhydrochinon übergeföhrt, letzteres kann durch Oxydation in Chlorchinon, dieses durch Salzsäure wieder in mehrfach gechlortes Hydrochinon übergehen u. s. f.

Eine solche Wirkungsweise der Salzsäure ist nicht neu. Dass z. B. bei der Reduktion von Nitrokörpern gechlorte Basen u. A. auftreten, ist schon mehrfach beobachtet worden und die bekannte Ueberföhung von Chinon in Chlorhydrochinon durch Salzsäure lässt sich entsprechend deuten. Ueberraschend ist nur die Leichtigkeit und Vollständigkeit, mit der in diesem Fall die Reaktion erfolgt und der Umstand, dass dieselbe trotz der vielfachen Bearbeitung, welche das Amidoazobenzol erfahren hat, bisher unbekannt geblieben zu sein scheint.

Das gewöhnliche Amidoazobenzol ist nun auch keineswegs die einzige Azoverbindung, in deren Gegenwart die Salzsäure so leicht in Wasserstoff und Chlor sich zu spalten vermag. Von dem Einen von uns ist bereits gelegentlich der oben citirten Arbeit mitgetheilt worden, dass das Phenolazo-*p*-Amidotoluol,



¹⁾ Die Entstehung von Farbstoffen beim Kochen von Amidoazobenzol mit Salzsäure von 1.12 specifischem Gewicht kann man fast ganz verhindern, wenn man der Masse eine kleine Menge metallisches Quecksilber zusetzt. Die Anwesenheit des Quecksilbers hintertreibt augenscheinlich die Oxydation der vorhandenen Basen durch freiwerdendes Chlor, s. u.

mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt, im wesentlichen in Toluylendiamin und Paraamidophenol zerfällt, unter gleichzeitiger Entstehung einer »farblosen, in Aether löslichen, gut krystallisirenden Substanz von saurem Charakter«. Es stellt sich nun heraus, dass diese, damals als Nebenprodukt erhaltene Verbindung auch chlorhaltig ist und in ihrem Verhalten den gechlorten Hydrochinonen vollständig gleicht. Für eine Analyse reichte das augenblicklich vorhandene Material nicht aus.

Der Nachweis, dass unter dem Einfluss von Salzsäure das Amidozobenzol zunächst vollständig reducirt wird, zeigt jetzt klar, dass die Indulinbildung aus demselben mit Hilfe wässriger Salzsäure als ein secundärer Process aufgefasst werden muss. Betrachtungen über die Art dieses Processes anzustellen, unterlassen wir aus den eingangs angedeuteten Gründen und möchten nur noch erwähnen, dass das *p*-Phenylendiamin unter allen möglichen Bedingungen Farbstoffe giebt, z. B. beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin¹⁾, beim Erhitzen mit Trichlorhydrochinon in wässriger Lösung u. s. f.

105. John Francis Walker: Ueber einige Aether des Nitrosophenols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das freie Nitrosophenol ist bekanntlich ein sehr reaktionsfähiger aber auch ein verhältnissmässig leicht zersetzlicher Körper und in Folge dessen vollziehen sich die Umsetzungen, welche dasselbe mit anderen Substanzen liefert, häufig wenig glatt und unter Bildung unerquicklicher Nebenprodukte. Könnte man nun der Verbindung durch Ueberführung in einen Aether grössere Beständigkeit verleihen, so würden sich vermuthlich manche interessante Reaktionen der Nitrosophenole, namentlich solche, welche zu Farbstoffbildungen führen, besser verfolgen lassen. Aus diesem Grunde hat mich schon vor längerer Zeit Prof. Wallach veranlasst, einige der noch unbekanntten Aether von Nitrosophenolen darzustellen und möchte ich heut die erhaltenen Verbindungen, welche uns als Ausgangsmaterial für andere Arbeiten dienen sollten, kurz beschreiben, da von anderer Seite²⁾ Versuche in ähnlicher Richtung in Aussicht genommen worden sind.

¹⁾ Diese Berichte IX, 835.

²⁾ Diese Berichte XVII, 215.