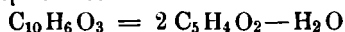


Stunden; es tritt heftige Reaction ein und das Ganze verwandelt sich in ein festes, schwarzes, glänzendes Condensationsproduct. Das Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Furfurol löst sich in Aether, Benzin, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. A., ohne dass durch Lösungsmittel eine Scheidung von Phosphoroxychlorid und Furfuralchlorid zu bewirken wäre. Langsam erfolgt die Bildung des schwarzen Körpers auch in diesen Lösungen. Zersetzung mittelst Eisstücken, festem Natriumcarbonat, krystallisirtem Natriumsulfat oder Oxalsäure und ähnliche in solchen Fällen gebräuchliche Mittel führten zu keiner Trennung. Bei der Zersetzung des Phosphoroxychlorids wird, neben dem Condensationsproduct, auch viel Furfurol zurückgebildet. Die Lösungen der ursprünglichen Reactionsproducte wirken auf Anilinbasen, auch ohne Säurezusatz, in energischer Weise farbstoffbildend. Auch mit Dimethylanilin bildet sich eine wenig stabile, blaue Verbindung, während diese Base mit Furfurol allein oder in Gegenwart von Phosphoroxychlorid nicht reagirt.

Wird die schwarze Masse durch Wasser weiter zersetzt, so zeigt sie sich dann in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Ihre Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel



und die Analyse hat lediglich den Zweck zu zeigen, dass der Sauerstoff des Furankerns auch der Einwirkung des Phosphorpentachlorids widersteht.

Bereits begonnene Versuche, um aus den Furfuranilinsalzen das Furandiphenylmethan zu gewinnen, haben vorerst unterbrochen werden müssen; sie sollen aber später wieder aufgenommen werden.

Florenz, Universitätslaboratorium.

447. J. V. Janovsky und L. Erb: Zur Kenntniss der directen Brom- und Nitrosubstitutionsproducte der Azokörper.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Von Monosubstitutionsproducten des Azobenzols war bislang nur das von Gerhardt und Laurent entdeckte *p*-Nitroazobenzol und das durch Abbau später daraus erhaltene *p*-Amidoazobenzol bekannt. Durch directe Einwirkung der Halogene konnten nur nach Werigo Di- beziehungsweise Tetra-halogenirte Producte erhalten werden. Diese Behauptung wurde insofern wiederlegt, als ja einer von uns ¹⁾

¹⁾ Sitzungsber. der Kais. Akademie d. Wissenschaften XCIII, 623, und Aprilheft der Monatschrift (1886).

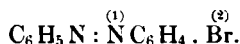
im April dieses Jahres in einer Abhandlung nachwies, dass durch Einwirkung von Brom unter geeigneten Umständen Monobromazobenzole gebildet werden, und endlich hat auch Hr. K. Heumann nach einer Arbeit vom 12. Juli in diesen Berichten ¹⁾ mittelst Kupferchlorür *p*-Chlorazobenzol erhalten.

Bromazobenzole.

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung von Azobenzol Dibromazobenzol, welches, da es auch identisch mit dem aus *p*-Nitrobrombenzol durch Reduction gewonnenen Azokörper ist, offenbar ein Di-*para*-bromazobenzol sein muss. Durch directe Einwirkung von Brom erhielt Werigo Tetra-bromazobenzol.

Löst man Azobenzol in Eisessig auf und trägt unter mässigem Erwärmen die theoretische Menge von Brom ein, so scheidet sich beim Abkühlen, nachdem die Masse früher längere Zeit behandelt wurde, ein Gemisch von Krystallen aus, die 94 pCt. der theoretischen Ausbeute an Monobromazobenzol ausmachen. Das Erwärmen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst leicht, offenbar durch Einwirkung des als Nebenproduct entstehenden Bromwasserstoffs, Hydrazobenzole neben substituirten Benzidinen entstehen, deren Beschreibung wir uns vorbehalten.

Fällt man die Bromide mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol, so bleibt beim Lösen in kaltem Alkohol ein in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Bromid zurück. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man dasselbe rein. Der Schmelzpunkt ist (corr.) 187° C. Mit Zinn und Salzsäure baut sich dieses Product schwer ab, nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff erhält man salzsaures Anilin und ein Bromanilin, welche sich durch fractionirte Krystallisation gut trennen lassen; das aus dem Hydrochlorat mit Natriumhydroxyd und Aether ausgeschiedene Amidobrombenzol ist weiss, verfärbt die ätherische Lösung blau und schmilzt zwischen 29—30° C., ist somit Orthoamidobrombenzol. Das Bromid des Azobenzols hat die Formel:

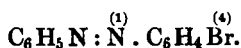


Neben diesem sind in der alkoholischen Mutterlauge noch zwei Bromide, von denen nur eines in der oben citirten Abhandlung beschrieben wurde. Dieselben können durch fractionirte Krystallisation mit Weingeist von 80—82 pCt. getrennt werden. Das erste, schwerer lösliche, zeigt einen Schmelzpunkt von 85° C. und krystallisirt aus Alkohol, Aceton, Aether in brillantglänzenden, goldgelben, flachen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1086.

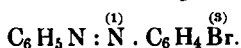
Nadeln. Es liefert leicht ein Hydrazobrombenzol, das in weissen, brillantglänzenden Nadeln krystallisirt; bei völligem Abbau liefert es neben Anilin noch Parabromanilin vom Schmelzpunkte 63° C. Das Product entsteht nicht der Hauptmasse nach, doch in bedeutend grösserer Menge als das schwer lösliche, doch hängt die Menge der Producte von der Concentration der Eisessiglösung ab; bei verdünnten Lösungen konnte immer mehr von dem bei 187° schmelzenden Bromid erhalten werden.

Das bei 85° C. schmelzende Bromid ist sonach ein Parabromazobenzol:



Aus der Mutterlauge dieses Bromides erhält man das dritte Bromid, welches bei freiwilligem Verdunsten sich in orangegelben, grossen Blättern abscheidet; dasselbe schmilzt zwischen $53-55^{\circ}$ C., ist leicht löslich, schmilzt unter dem verdünnten Alkohol zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammen und ist unzersetzt flüchtig.

Bei völligem Abbau liefert dieses leicht schmelzbare Product neben Anilin ein flüssiges Bromanilin, dessen Hydrochlorat sich leicht violett verfärbt; wird dasselbe unter 10° C. erkältet, so krystallisirt es un deutlich und die Krystalle schmelzen bei ca. 17° C.; dasselbe ist also Metabromanilin und das Azosubstitutionsproduct. Metabromazobenzol:



Orthonitro- und Orthoamidoazobenzol.

Durch Nitriren des Azobenzols in Eisessiglösung erhält man ein Nitroproduct, welches einer von uns ¹⁾ als Orthonitroazobenzol bestimmte; dasselbe zeigt einen Schmelzpunkt von 127° C. (corr. 129.9°), während das Paranitroazobenzol einen Schmelzpunkt von 137° C. hat. Es ist in Alkohol, Aether und Aceton leichter löslich als das *p*-Nitroazobenzol und giebt wesentlich andere Reactionen.

Für Nitroazoverbindungen sind charakteristisch die partielle Reduction mit Ammonhydrosulfid in alkalischer, weingeistiger Lösung und geben alle Nitroazokörper in der Wärme reducirt blaue oder grüne oder violette Färbungen und hängt die Färbung, soweit bislang von uns beobachtet wurde, mit der Stellung zusammen. So giebt z. B. das Orthonitroazobenzol in Alkohol gelöst, mit wässerigem Aetznatron versetzt und nachher heiss mit Ammonhydrosulfid reducirt eine grüne Färbung, während Paranitroazobenzol eine schön blaue Färbung giebt. Ebenso geben das Trinitroazobenzol von Petriew,

¹⁾ Sitzungsber. der Kais. Akademie d. Wissenschaften 1886, 623, wie auch Diese Berichte XIX, Juliheft (Referate).

das von uns zu $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ NO_2 (2) bestimmt
 NO_2 (3 oder 5)

wurde, eine grüne Färbung, das Orthodimetanitroazobenzol ebenso u. s. w.

Eine zweite, für Nitroazokörper charakteristische Reaction ist folgende: man versetzt die acetonale Lösung mit einigen Tropfen alkoholischem Kalihydrat; es entstehen prächtige violette oder rothbraune Färbungen. Diese Reaction tritt nach unseren Versuchen auch bei Dinitrobenzolen auf und ist es wahrscheinlich, dass eine Condensation zu complicirten Chinolinen erfolgt. Wir behalten uns vor, die Erklärung dieser Reaction demnächst zu publiciren. Die Blau- und Grünfärbung der alkoholischen Lösungen mit Aetznatron und Ammonhydrosulfid rührt von der Bildung der Nitrole, die die Gruppe NOH enthalten, her. In der oben citirten Abhandlung haben wir fünf neue Di- und Trinitroazobenzole beschrieben, alle entstehen durch directe Einwirkung auf Mononitroazobenzole resp. Dinitroazobenzole.

Das aus dem Orthonitroazobenzol durch reservirten Abbau erhaltene Orthoamidoazobenzol ist dem gewöhnlichen (para-)Amidoazobenzol sehr ähnlich, löst sich aber in Petroleumäther fast nicht und liefert viel heller roth gefärbte Salze; die letzteren unterscheiden sich wesentlich durch die Krystallform und ihre grössere Löslichkeit.

Ueber dieses Product sowie über die aus obigen Körpern erhaltenen Hydrazoverbindungen behalten wir uns vor, in kürzester Zeit zu berichten.

Reichenberg, Labor. der K. Staatsgewerbeschule. Juli 1886.

448. Richard Anschütz: Ueber die Bildung des Aethyloxal-säurechlorides.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

Die kürzlich von mir in Gemeinschaft mit Hrn. F. Schönfeld ¹⁾ veröffentlichten Erfahrungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amyl- und *n*-Propyloxaläther bewiesen, dass das erste Product der Reaction Dichlorglycolsäurediamyl- resp. Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther war. V. v. Richter ²⁾ hatte nun vor mehreren

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1442.

²⁾ Diese Berichte X, 2228.