

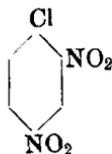
Zur Darstellung der Lactonsäure ist Zincke's Verfahren daher unbedingt vorzuziehen. Dagegen gestattet unsere Methode besser ein gründliches Studium der anderen Säuren; wir möchten bitten, uns die Untersuchung derselben noch einige Zeit ungestört fortsetzen zu lassen; ebenso auch das weitere Studium der Säure $C_{10}H_6O_4$ und des neben Isonaphtazarin entstehenden, zweiten Farbstoffs.

133. F. Kehrman und J. Messinger: Ueber das sogenannte
Dinitroso-azobenzol von C. Willgerodt.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Königl. techn. Hochschule
zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. März.)

Gelegentlich einer Wiederholung der Versuche Willgerodt's und seiner Schüler¹⁾ über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Körper vom Typus des Dinitrochlorbenzols der Formel,



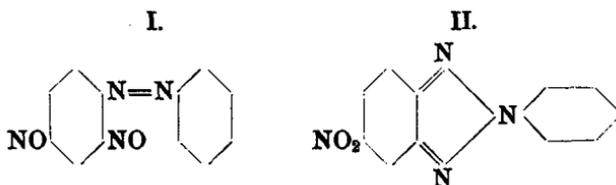
zu welcher wir durch die Erwägung veranlasst worden sind, dass es prinzipiell unzulässig ist, stereochemische Betrachtungen²⁾ an die Bildung und Existenz von Substanzen zu knüpfen, deren Structur im Sinne der Atom-Verkettungs-Lehre durchaus nicht mit Sicherheit festgestellt ist, haben wir entsprechend unserer Erwartung gefunden, dass Willgerodt seine sogenannten Dinitroso-azo-Verbindungen unrichtig auffasst, und dass dieselben in Wirklichkeit Nitro-Derivate sind, und zwar Nitro-Derivate des von Gattermann und Wichmann³⁾ vor einigen Jahren entdeckten symmetrischen Phenylazimidobenzols.

¹⁾ Siehe besonders »Verhandlungen der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Bremen II. Theil, Seite 57 und folgende.

²⁾ Verhandlungen, Seite 75 und folgende.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1633.

So ist z. B. das Dinitroso-azobenzol, welchem Willgerodt als vermeintlich wahrem Nitroso-Körper die Formel I



zuerkennt, thatsächlich ein Nitro-phenylazimidobenzol oder, nach der von uns weiter unten vorgeschlagenen Nomenclatur, ein Nitro-Derivat des meso-Phenyl-phentriazols und entspricht der Formel II.

Diese nunmehr bewiesene Auffassung, welche übrigens Willgerodt gelegentlich bereits in Erwägung gezogen hat¹⁾ aber anscheinend nicht für wahrscheinlich richtig hält, erklärt unserer Ansicht nach ganz ungezwungen sämtliche von Willgerodt und seinen Schülern an den vermeintlichen Dinitroso-azo-Körpern beobachteten merkwürdigen Eigenschaften. Wir überlassen es indessen Herrn Willgerodt, die neue Auffassung auf die von ihm dargestellten zahlreichen interessanten Körper im einzelnen anzuwenden und beschränken uns darauf, den Nachweis für einen speziellen Fall zu führen.

20 g Dinitro-brombenzol wurden mit 2 Molekeln Phenylhydrazin und 1 Molekel Natriumacetat in einem circa 500 ccm fassenden Kolben mit 200 ccm Alkohol übergossen und so lange unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis die Masse in Folge von Krystall-Ausscheidung breiartig wurde. Die Krystalle wurden nach dem Erkalten abgesaugt, zweimal mit kleinen Mengen Alkohol, in welchem die Substanz schwer löslich ist, ausgekocht und schliesslich aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Die erhaltenen, bräunlich fluorescirenden, fast farblosen Nadeln stellen das sogenannte Dinitrosoazobenzol dar²⁾.

Zwischen den beiden oben aufgestellten Formeln musste ein Reductionsversuch entscheiden können. Von einem Azo-Körper konnte man erwarten, dass er sich in zwei verschiedene Amido-Körper, im vorliegenden Falle in Anilin und Triamidobenzol spalten werde, während Formel II eine glatte Reduction der angenommenen Nitro-Gruppe zur Amido-Gruppe voraussehen lässt.

Der Versuch hat im Sinne der zweiten Formel entschieden.

Fein gepulvertes Dinitroso-azo-benzol wurde mit etwas mehr als der zur Reduction einer Nitro-Gruppe nöthigen Quantität Zinnchlorür, überschüssiger Salzsäure und nicht zu wenig Alkohol, eine Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der Nitro-Körper geht langsam

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 40, 267.

²⁾ Willgerodt und Hermann, Journ. für prakt. Chem. 40, 252

in Lösung und an dessen Stelle erscheint ein fast weisses schweres krystallinisches Pulver eines Zinnchlorid-Doppelsalzes.

Nach dem Erkalten und Verdünnen mit 10 procentiger Salzsäure, wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol gelöst, und diese Lösung unter Umrühren und Kühlen zu überschüssiger kalter, ziemlich verdünnter Natronlauge gegossen. Sofort scheidet sich die Base in Gestalt glänzender, hellgelber Krystallblätter fast vollständig aus, welche nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus siedendem Alkohol zwei Mal umkrystallisirt wurden.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab folgende Resultate.

I. 0.2875 g gaben 0.7230 g Kohlensäure.	} Nach Messinger.
II. 0.2492 g gaben 0.6255 g Kohlensäure.	
III. 0.1900 g gaben 0.4780 g Kohlensäure.	
IV. 0.1179 g gaben 28 ccm Stickstoff bei 16° und 752 Barom.	

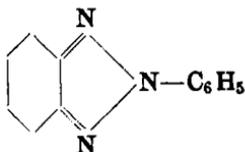
Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 68.57	68.59	68.45	68.61	—	
N 26.66	—	—	—	26.87	,

Das Amidophenylphentriazol löst sich leicht mit hellgelber Farbe und starker Fluorescenz in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Sehr bemerkenswerth ist die mit der Natur des Lösungsmittels wechselnde Fluorescenz-Farbe der Lösungen. In Wasser ist die Base fast unlöslich, jedoch fluorescirt die wässrige Lösung rein-grün, die alkoholische blaugrün, die ätherische ultramarinblau, die Lösungen in Benzol und Chloroform violett, während die Schwefelkohlenstoff-Lösung für das Auge nicht wahrnehmbar fluorescirt.

Aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt die Base in glänzenden gelben, concentrisch gruppirten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 183°. Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure, so entfärbt sie sich und bei hinreichender Concentration krystallisirt das Chlorhydrat in farblosen Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Wasser, namentlich salzsäurehaltigem, unlöslich sind und durch beide Flüssigkeiten bei Abwesenheit freier Säure in geringem Grade dissociirt werden. Ein Sulfat fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base, als weisser, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag, welcher in Alkohol sehr schwer löslich ist.

Die Ueberführung in das von Gattermann und Wichmann aus Diazoamido-benzol erhaltene Phenylphentriazol der Formel



gelingt ziemlich gut nach folgendem Verfahren.

Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird mit der berechneten Menge einer Lösung von Natriumnitrit in derselben Säure unter Köhlen versetzt und diese Lösung in das doppelte Volum gekühlten Alkohols gegossen. Nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluss bis zum Aufhören der Gasentwicklung schwach erwärmt, sodann mit viel Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt. Die in ziemlicher Menge, aber sehr langsam übergehenden, farblosen Nadelchen, schmolzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol scharf bei 109°, und erwiesen sich in allen Eigenschaften identisch mit einem Präparat, welches uns Hr. Prof. Gattermann auf unsere Bitte zum Zwecke directer Vergleichung zu überlassen die Freundlichkeit gehabt hat. Durch den letzten Versuch ist genügend bewiesen, dass das durch Reduction des Willgerodt'schen sogen. Dinitrosoazobenzols mit Zinnchlorür gebildete Amido-Product ein Derivat des symmetrischen Phenylazimido-benzols von Gattermann und Wichmann ist, wodurch die mit dem ganzen chemischen Verhalten der sogen. Dinitrosoazokörper nicht im Einklange stehende Nitroso-Formel beseitigt ist.

184. F. Kehrmann und J. Messinger: Zur Nomenclatur der aus zwei Kohlenstoffatomen und drei Stickstoffatomen bestehenden Ringsysteme.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. März.)

Die vorstehend mitgetheilte kleine Untersuchung hat uns veranlasst, die etwas verwirrt Nomenclatur der aus 2 Kohlenstoff- und 3 Stickstoffatomen gebildeten Ringe einer Revision zu unterziehen. Obwohl nur zwei Hauptfälle zu unterscheiden sind, existiren bereits eine ganze Reihe von Namen hierher gehöriger Körperklassen, wie Azimide, Pseudoazimide, Pyrrodiazole, Osotriazone, Triazole und andere.