

Somit dürften nun endgültig die unter 1. und 2. erwähnten Unterschiede als nicht bestehend erwiesen sein.

Betreffend Punkt 3, die höhere Löslichkeit des unlöslichen Schwefels in Sulfidlösung, wurden noch folgende Versuche angestellt, obgleich sich schon aus den vorstehenden Zahlen schliessen lässt, dass gleiche Mengen der beiden Modificationen in Lösung gehen.

1. Je 50 g $\text{Na}_2\text{SO}_3, 7\text{aq}$, entsprechend 6 g Schwefel, wurden mit je 10 g der beiden Schwefelmodificationen und 300 ccm Wasser gekocht, nach 15 Minuten der rückständige Schwefel abfiltrirt, über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum getrocknet und gewogen. Es hinterblieben

8.021 g löslicher 6.110 g unlöslicher Schwefel.

2. Angewandt die gleichen Mengen, eine Stunde gekocht; zurück blieben

4.506 g löslicher 4.327 g unlöslicher Schwefel.

3. Angewandt die gleichen Mengen, zwei Stunden gekocht; zurück blieben

4.400 g löslicher 4.312 g unlöslicher Schwefel.

Diese Zahlen zeigen 1. dass nur die Schnelligkeit der Lösung durch Sulfid verschieden ist, nicht aber die Quantität des aufgenommenen Schwefels; 2. dass die gelösten Mengen 5.60 g und 5.69 g dem theoretisch zur Bildung von Thiosulfat geforderten Gewicht Schwefel entsprechen; nicht aber, wie nach Bellamy's Angaben vermuthet werden könnte, bei der unlöslichen Modification ein Ueberschreiten der theoretischen Menge stattfindet.

II. Chem. Institut der Universität Berlin.

394. C. Willgerodt: Ueber die Constitution der Nitrosoazoverbindungen.

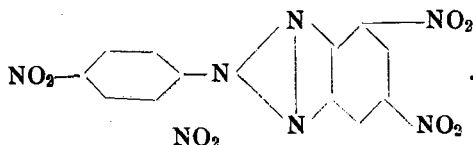
(Eingegangen am 11. August.)

Um einen Einblick in den Bau der »Nitrosoazoverbindungen« zu erhalten, sind von mir eine Reihe von Körpern nitrit worden, deren Nitroproducte bis zu einem gewissen Grade Aufschluss über die Function des Stickstoffs der in Rede stehenden Substanzen zu geben vermögen.

Phenylazimidobenzol, Dinitrosoazobenzol und beide Nitrodinitrosoazobenzole ¹⁾ liefern, wenn sie eine Stunde lang mit der 20fachen

¹⁾ Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher und Aerzte zu Bremen 1890, S. 65.

Menge Salpeter-Schwefelsäure, erhalten durch Mischen gleicher Gewichtstheile rauchender Salpetersäure und engl. Schwefelsäure, gekocht werden, ein und dieselbe Verbindung, nämlich das Tetranitro-Phenylazimidobenzol der Formel:



Dass die vorstehende Verbindung die Azimidgruppe enthält, wird dadurch bewiesen, dass sie aus dem Gattermann-Wichmann'schen Phenylazimidobenzol hervorgeht. Ihr Entstehen aus den α - und β -Dinitroso-nitro-azobenzolen spricht für das Vorhandensein des *m*-Dinitro-*o*-phenylenradicals, und die Existenz des unsymmetrischen *m*-Dinitrophenylrestes ergibt sich aus den bekannten Regeln über die Nitrirung bestimmter monosubstituierter Benzole.

Diese Thatsachen berechtigen nun zunächst noch zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Wahre Nitrosoazoverbindungen existiren bislang nicht; dieselben sind vielmehr Azimidokörper oder Derivate derselben.
2. Wahre Nitrosoazoverbindungen existiren, dieselben gehen aber bei der Nitration in Azimidokörper über.

Entscheidet man sich für die letztere Ansicht, so ist man gezwungen anzunehmen, dass bei der Nitration der Dinitrosoazoverbindungen die zur Azogruppe orthogelagerte Nitrosogruppe reducirt und dadurch befähigt wird, die Azo- in die Azimidogruppe überzuführen, dass dagegen die zur Azogruppe paragelagerte Nitrosogruppe zur Nitrogruppe oxydirt wird. — Um diese interessante Frage, so weit es möglich ist, experimentell zu beantworten, sind von mir das Mononitro-mononitroso- sowie das Dinitro-mononitrosoazobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure in derselben Weise wie die Dinitrosoazoverbindungen behandelt worden, und es wurde constatirt, dass beide Körper nicht Tetranitro-phenylazimidobenzol, sondern Tetranitrophenylazoximidobenzol (»Tetranitronitrosoazobenzol«) lieferten. — Gegen die Annahme einer Reduction und Oxydation der Nitrosogruppen in den »Nitrosoazoverbindungen« beim Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure sprechen somit nach den von mir bekanntgegebenen Arbeiten zwei sehr gewichtige Gründe: 1) Nitrosogruppen der Mononitrosoazokörper können weder durch verdünnte Salpetersäure, durch Eisessig-Chromsäure, rauchende Salpetersäure, noch durch Salpeter-Schwefelsäure zur Nitrogruppe oxydirt werden. 2) Nitrosogruppen der Mononitrosoazoverbindungen lassen sich durch Salpeter-Schwefelsäure nicht reduciren.

Für die Existenz wahrer Nitrosoazoverbindungen spricht somit direct kein durch Experimente begründetes Factum; und wenngleich es zugegeben werden muss, dass Analogiefälle für die Möglichkeit sprechen, dass Reduction und Oxydation zweier Nitrosogruppen in Dinitrosoazokörpern unter Umständen durch einander bedingt werden können, so kann nach den festgestellten Thatsachen doch kaum noch daran gezweifelt werden, dass die von mir und meinen Schülern dargestellten Nitrosoazokörper Abkömmlinge der Zincke'schen Azimidoverbindungen sind; und damit hätte sich dann in der That der Ausspruch V. Meyer's ¹⁾ bewährt, dass bis jetzt keine »wahren Nitrosoverbindungen« existiren.

Schwierig sind nun allerdings die beiden isomeren bei 219° und 238° schmelzenden Dinitro-phenylazimidobenzole (α - und β -Dinitroso-nitroazobenzole), sowie die »Nitrosoazoxybenzole« und das »s-Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol« zu erklären. — Die Feststellung der Constitution dieser Körper behalte ich mir vor.

Was nun die Darstellung und die Eigenschaften derjenigen Verbindungen anbetrifft, die ich zur Beweisführung für die Constitution der »Nitrosoazokörper« herangezogen habe, so sei darüber Folgendes hervorgehoben:

1. Tetranitro-phenylazimidobenzol.

Dasselbe wird dadurch dargestellt, dass man Phenylazimidobenzol, Dinitrosoazobenzol oder auch die beiden Nitrodinitrosoazobenzole eine Stunde lang mit der 20fachen Menge Salpeter-Schwefelsäure kocht, das Reactionsgemisch in Wasser einträgt, und die ausgefällte weissgelbe, flockige Masse zweimal mit Alkohol auskocht und schliesslich aus Toluol oder Eisessig etc. umkrystallisirt. Die reine Verbindung krystallisirt aus Eisessig in hellgelben Platten oder Prismen, die bei 195—196° schmelzen. Aus Toluol krystallisirt das Tetranitro-phenylazimidobenzol meist in dicken, langen weissgelben Prismen mit 2 Molekülen Krystalltoluol; aus Benzol krystallisirt dasselbe in weissgelben Nadeln mit 2 Molekülen Krystallbenzol. Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist das Aceton; versetzt man die Acetonlösung mit Kalilauge, so wird sie roth gefärbt. In Aether, Alkohol und Chloroform ist die Verbindung schwierig löslich.

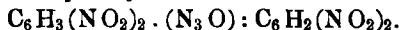
Analysen, die mit dem Tetranitro-phenylazimidobenzol und seinen Additionsproducten ausgeführt worden sind, ergaben folgende Resultate:

Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8$	Gefunden
C 38.4	38.6 pCt.
H 1.86	2.1 »
N 26.1	25.9 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1291.

Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_6H_6$	Gefunden
Benzol 29.4	29.4 pCt.
Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_7H_8$	Gefunden
Toluol 32.9	32.8 pCt.

2. Tetranitro-phenylazoximidobenzol der Formel



Diese Verbindung wurde gewonnen durch Nitration von Nitro-nitroso- und Dinitro-nitrosoazobenzol in gedachter Weise.

Die durch Wasser aus der sauren Lösung ausgefällte Masse ist satt eigelb gefärbt und unterscheidet sich dadurch sofort sichtlich von der Ausfällung der vorigen Verbindung. Das Tetranitro-phenylazoximidobenzol ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht löslich in Aceton, aus dem es beim Verdunsten des Lösungsmittels in dünnen, wohlausgebildeten Krystallen abgeschieden wird. Eisessig nimmt diesen Körper beim Kochen in grösserer Menge auf und beim langsamen Erkalten der Lösung werden alsdann kleinere, gut ausgebildete, messbare Krystalle oder auch grössere, gelbe Prismen erhalten. Aus Benzol- und Toluollösungen krystallisirt auch diese Verbindung mit 2 Molekülen der Kohlenwasserstoffe. Alle Lösungen des Tetranitro-phenylazoximidobenzols haben eine satte gelbe Farbe. Der Zersetzungspunkt des Körpers liegt bei 192° .

Beim Analysiren der Benzol- und Toluolverbindung wurden folgende Daten erhalten:

Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_6H_6$	Gefunden
Benzol 28.52	28.44 pCt.
Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_7H_8$	Gefunden
Toluol 32.0	32.0 pCt.

Freiburg i/B., den 9. August 1892.

395. C. Nissen: Ueber α, β -Dichlorzimmtsäure (Phenylpropioisäuredichlorid).

(Eingegangen am 11. August.)

Diese Säure haben bereits Roser und Haseloff¹⁾ zur Darstellung von Dichlorindon, aber offenbar nur als sehr unreines Zwischenproduct benutzt, da sie dieselbe als ein sehr stechend riechendes, langsam festwerdendes Oel bezeichnen. Ich stellte die Säure in gleicher Weise wie die Genannten durch Einleiten von Chlor in eine kaltgehaltene Lösung von Phenylpropioisäure in Chloroform dar. Das Einleiten, während dessen auch etwas Salzsäure bemerkbar wird,

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 146.