

Analyse: Ber. Procente: N 8.32.

Gef. » » 8.54.

Parachlorbenzolazophenol wurde schon vor einigen Jahren aus Parachlordiazoamidobenzol und Phenol von Heumann und Oeconomides dargestellt. Ich habe es durch Versetzen von diazotirtem salzsaurem Parachloranilin mit Phenol erhalten und den Schmelzpunkt bei 154° beobachtet, während die genannten Chemiker denselben bei $151-152^{\circ}$ angeben. Eine zweite Modification dieser Substanz entsteht nicht beim Erhitzen. Zur weiteren Charakterisirung dieses Körpers habe ich das Acetat und das Benzoat dargestellt.

Das Acetat scheidet sich aus Alkohol in haarfeinen gelben Nadeln aus, die bei 160° schmelzen und in Alkohol nicht so löslich sind wie die entsprechende Metaverbindung.

Analyse: Ber. Procente: N 10.2.

Gef. » » 10.4.

Das Benzoat, nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren dargestellt, bildet kleine gelbrothe Blättchen, die bei 154° schmelzen. In kaltem Alkohol ist die Substanz nur wenig, in heissem jedoch ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 8.32.

Gef. » » 8.68.

Ich gedenke diese interessanten Azo-Isomeren weiter zu untersuchen und hoffe, die Resultate dieses Studiums im Laufe dieses Winters im Journal of the Chemical Society zu veröffentlichen.

Cambridge. University Chemical Laboratory.

560. Eug. Bamberger und F. Kuhlemann:

Ueber das Diformazyl und seine Beziehung zum Diamidrazon.
(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

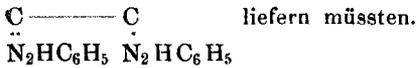
[XI. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

Als die Gesetzmässigkeiten zusammengefasst wurden¹⁾, welche die Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Ketonen einerseits und Diazoverbindungen andererseits beherrschen, wurde unter anderem bemerkt, dass Ketoverbindungen mit den Atomgruppen (CO . CH₃) resp. (CO . CH₂ . CO) bei erschöpfender Behandlung mit alkalischem

Diazobenzol Phenylazoformazyl, $\text{C} \begin{cases} \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{H C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{cases}$, Ketone und Aldehyde dagegen, welche den Complex (CO . CH₂ . CH₂ . CO) enthalten,

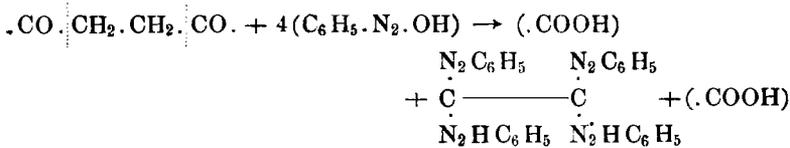
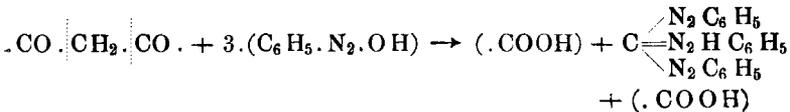
¹⁾ Diese Berichte 25, 3207. Ueber die Abspaltbarkeit aromatischer Alkyle S. 3210 und diese Berichte 25,

unter gleichen Bedingungen das (noch unbekannt) Diformazyl
 $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$

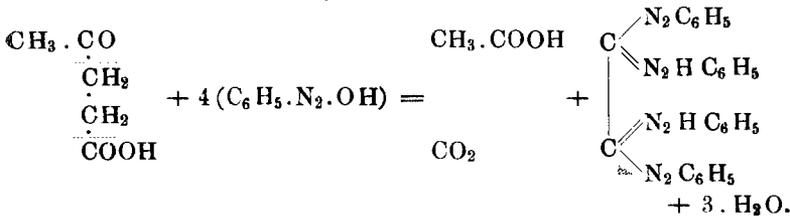


Die Richtigkeit der ersten Behauptung ist bereits durch zahlreiche Versuche bewiesen worden; die der zweiten ergibt sich aus den im Folgenden Mitgetheilten¹⁾.

Phenylazoformazyl und Diformazyl entsprechen einander vollkommen; jenes — ein Substitutionsproduct des Methans — entsteht immer, wenn beim Abbau der Carbonylverbindungen das ganze Ger\u00fcst bis auf ein einziges Kohlenstoffatom abgetragen wird; dieses dagegen, das dem Aethan entsprechende Diformazyl, resultirt, wenn von der urspr\u00fcnglichen Kohlenstoffkette zwei Glieder erhalten bleiben:



*Diformazyl aus L\u00e4vulins\u00e4ure*²⁾.



Diformazyl krystallisirt in gr\u00fcnlich-braunen, diamantgl\u00e4nzenden Bl\u00e4ttchen, deren Oberfl\u00e4chenfarbe je nach den Krystallisationsbedingungen von messinggelb bis dunkelgr\u00fcn variirt; h\u00e4ufig werden Krystalle erhalten, welche wie Methylviolet aussehen. Es l\u00f6st sich in organischen Solventien mit tiefrother Farbe und zeigt zerrieben einen rothen Strich. Schmelzpunkt 226°. Benzol und Chloroform nehmen es sehr leicht, heisser Alkohol m\u00e4ssig leicht, kalter Alkohol schwer auf; Ligro\u00efn fast garnicht. Sehr charakteristisch ist die intensive,

¹⁾ N\u00e4heres in den Dissertationen von Hrn. Jens M\u00fcller und Friedr. Kuhlmann, M\u00fcnchen resp. Z\u00fcrich 1893. Die Versuche \u00fcber Diformazylbildung sind noch in M\u00fcnchen ausgef\u00fchrt, die Reduction zu Diamidrazon in Z\u00fcrich.

²⁾ Mit Hrn. Dr. Jens M\u00fcller ausgef\u00fchrt, vergl. die Dissertation.

rein indigblaue Farbe, mit welcher es von concentrirter Schwefelsäure gelöst wird.

Diformazyl ist eine starke Base, deren Salze in reinem Wasser leicht, in säurehaltigem dagegen (in der Kälte) äusserst schwer löslich sind.

Das Sulfat, $C_{26}H_{22}N_8, H_2SO_4$, krystallisirt in dunkelorange-rothen, häufig kreuzweis gruppirten Nadelchen oder Blättchen von sehr charakteristischem, prächtig goldgrünem Schimmer, welche sich bei 232° zersetzen. Der Schmelzprocess beginnt bereits bei 116° und geht nur allmählich zu Ende. Leicht löslich in Wasser mit hell himbeerrother Farbe, scheidet es sich auf Zusatz auch nur weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure fast vollständig aus, geht aber beim Kochen wieder leicht in Lösung. Chloroform und besonders Alkohol nehmen es leicht auf und setzen es in prächtigen Kryställchen wieder ab.

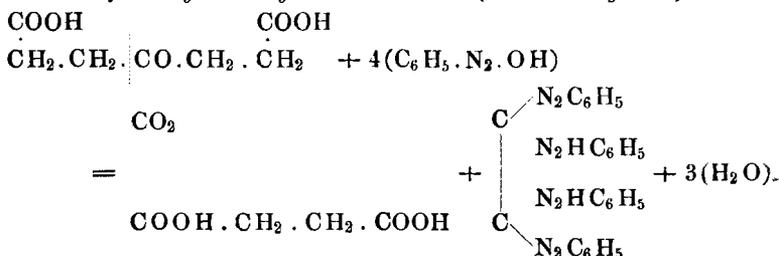
Durch seine Schwerlöslichkeit in saurem Wasser und sein ausgeprägtes Krystallisationsvermögen eignet sich das Salz zur Reindarstellung des Diformazyls.

Das Hydrochlorat, $C_{26}H_{22}N_8, HCl$, ist dem Sulfat in allen Beziehungen sehr ähnlich, besonders auch in den Löslichkeitsverhältnissen. Ein Tropfen verdünnter Salzsäure scheidet es aus seiner wässrigen Lösung so vollständig aus, dass das Filtrat nur mehr schwach gelblich gefärbt ist. Es zersetzt sich bei 248° , beginnt aber bereits viel früher in den flüssigen Zustand überzugehen.

Neben diesem Salz scheint noch ein dunkler roth gefärbtes zu existiren, vielleicht das dem Sulfat entsprechende Hydrochlorat, welches auf ein Molekül der Base zwei Moleküle Säure enthält.

Bei Versuchen, das Diformazyl zu acetyliren, erhielten wir rothe, goldig schillernde Blättchen, welche wohl nichts anderes als das essigsäure Salz sind, da sie durch Alkalien bereits in der Kälte momentan in Diformazyl verwandelt werden. Bei vorsichtigem Erhitzen zersetzen sie sich bei $275-276^\circ$, schnell erhitzt etwas höher (ca. 282°). In den üblichen organischen Solventien schwer löslich, am besten aus kochendem Eisessig umkrystallisirbar.

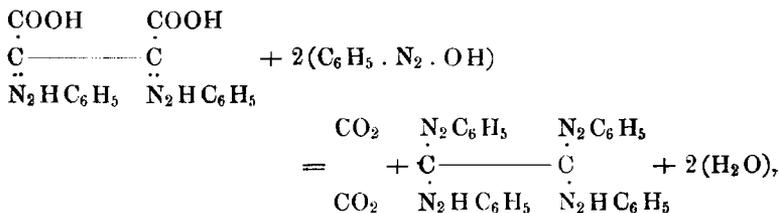
Diformazyl aus Hydrochelidonsäure (Acetondiessigsäure).



Das auf diesem Wege erhaltene Diformazyl erwies sich mit dem aus Levulinsäure gewonnenen in jeder Beziehung identisch. Die

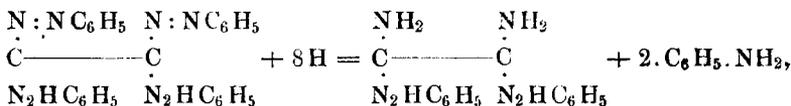
correlativ gebildete Bernsteinsäure wurde ebenfalls in reinem Zustand isolirt und durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt¹⁾.

Diformazyl aus Dioxyweinsäureosazon (Tartrazin²⁾).



wurde mit Hülfe des Sulfats in reinem Zustand erhalten und zeigte alsdann alle oben angegebenen Eigenschaften. — Auf Bernsteinsäure selbst wirkt alkalisches Diazobenzol nicht ein.

Ueberführung des Diformazyls in Diamidrazon,



wird durch alkoholisches Schwefelammonium in der Kälte bewirkt. Das Reactionsproduct — silberweisse, atlasglänzende, bei 226° schmelzende und mit alkoholischem Kali oder Ammon sich weinroth färbende Nadeln — erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem zuerst von Senf aus Phenylhydrazin und Cyan erhaltenen Diamidrazon (Cyanphenylhydrazin).

Dieser Reductionsprocess entspricht genau der Umwandlung von Formazylmethyl- und phenylketon in Acetyl- resp. Benzoylamidrazon³⁾.

Das nämliche Diamidrazon ist kürzlich von Bamberger und de Gruyter⁴⁾ sowohl aus Rubëanwasserstoff als aus Cyanamidoxim dargestellt worden. Die hier mitgetheilte Bildungsweise (aus Diformazyl) führt auf einem neuen, von dem bisherigen durchaus unabhängigen und abweichenden Wege zu derselben Formel, welche Bam-

¹⁾ Nebenher entsteht (und ebenso bei der Behandlung von Lävulinsäure mit Diazobenzol) eine schwer krystallisirt zu erhaltende Säure, die bisher nicht untersucht wurde.

²⁾ Mit Hrn. Jens Müller ausgeführt, siehe die Dissertation.

³⁾ Diese Berichte 26, 2783 und 2789.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2388. Nach dieser Publication erschien eine Arbeit von Widmann (diese Berichte 26, 2617), in welcher auch dieser Forscher — wieder auf anderem Wege — zu der von de Gruyter und mir befürworteten Formel des Cyanamidrazons (Dicyanphenylhydrazins), $\begin{array}{c} \text{CN} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$ gelangt.

berger und de Gruyter an Stelle der von Senf eingeführten vorgeschlagen haben.

Die neue Auffassungsweise der Cyanphenylhydrazine ruht also auf mehrfacher experimenteller Grundlage.

561. C. Haeussermann und Ed. Martz: Zur Kenntniss der Dinitroterephthalsäuren.

(Eingeg. am 7. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während zwei isomere Dinitro-*o*-phtalsäuren genau bekannt sind und von einer dritten wenigstens die Bildungsweise angegeben ist, liegen über entsprechende Derivate der Terephtalsäure bislang keine Mittheilungen vor. Um diese Lücke auszufüllen, haben wir die drei theoretisch möglichen Dinitroterephthalsäuren dargestellt und beschreiben im Nachstehenden die zu ihrer Gewinnung benutzten Verfahren sowie die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen in gedrängter Kürze. ¹⁾

Alle drei Säuren konnten sowohl durch 10stündiges Erhitzen der entsprechenden Dinitro-*p*-Xylol, als auch der Dinitro-*p*-Toluylsäuren mit der 20fachen Menge Salpetersäure ($d = 1.5$) im geschlossenen Rohr auf 170° resp. 140° erhalten werden; die *m*-Dinitrosäure gewannen wir ausserdem durch Behandlung der bereits von Burckhardt ²⁾ beschriebenen Mononitroterephthalsäure mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

o-Dinitroterephthalsäure, $\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{COOH} = 1:2:3:4$.

Diese Säure wurde in der angegebenen Weise sowohl aus dem von Noelting und Geissmann ³⁾, Jannasch und Stünkel ⁴⁾ und Lellmann ⁵⁾ beschriebenen Dinitro-*p*-Xylol vom Schmp. 93° , als auch aus der von Claus und Joachim ⁶⁾ zuerst erhaltenen *o*-Dinitro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 248° gewonnen, wobei sich in beiden Fällen eine Digestionstemperatur von 170° erforderlich erwies, während sich die Isomeren schon bei 140° oxydiren.

In Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Salpetersäure lässt sich die Säure leicht isoliren und stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie sich farblos löst, schön ausgebildete glasglänzende Krystalle dar.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissertation von Eduard Martz, Tübingen 1893.

²⁾ Diese Berichte **10**, 145.

³⁾ Diese Berichte **19**, 144.

⁴⁾ Diese Berichte **14**, 1146.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **228** 250.

⁶⁾ Ann. d. Chem. **266**, 209.