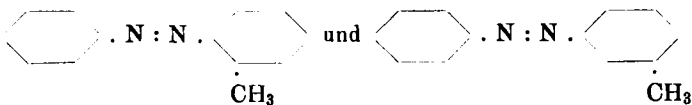


507. P. Jacobson: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. VI.

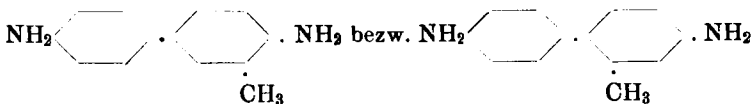
(Eingegangen am 5. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Man macht heute allgemein die Annahme, dass Hydrazoverbindungen, welche beide Parastellen zur Hydrazogruppe unbesetzt enthalten, bei der Umlagerung als Hauptproduct eine »Benzidin-Base« liefern, — d. h. eine Base, welche sich von einem Diphenyl-Kohlenwasserstoff derart ableitet, dass zwei Amidgruppen sich in Parastellung zur Verkettungsstelle der beiden Benzolkerne befinden. Diese Annahme ruht auf dem von Fittig und G. Schultz erbrachten Nachweis der Constitution für das aus Hydrazobenzol entstehende Benzidin; sie ist indessen für die Substitutionsproducte des Hydrazobenzols nur in seltenen Fällen — und zwar stets nur für solche von symmetrischer Constitution — einer besonderen Prüfung¹⁾ unterworfen.

Die Erfahrungen, welche ich neuerdings betreffs der Umlagerungen von Hydrazoverbindungen sammelte²⁾, haben gezeigt³⁾, wie grobe Irrthümer durch die Anwendung von Analogie-Schlüssen in diesem Gebiete früher begangen worden sind. Wenn diese Erfahrungen sich auch nur auf Hydrazoverbindungen mit besetzter Parastellung beziehen, so hielt ich es doch nunmehr für angezeigt, auch die Umlagerungsbasen, welche aus unsymmetrisch constituirten Azoverbindungen mit freien Parastellen durch saure Reduction hervorgehen, auf ihre Constitution zu prüfen. Ich veranlasste daher die HHrn. Lischke und Nanninga zu einer Untersuchung des Ortho- und Meta-Methylazobenzols:



nach dieser Richtung. Die Umlagerungsbasen, welche aus diesen beiden Azokörpern als Hauptproducte entstehen, sind in der Patentliteratur bereits bekannt und als »Methylbenzidine«:

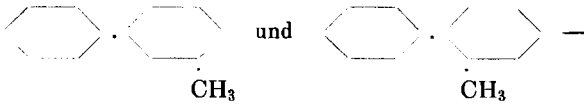


¹⁾ Vergl. z. B. G. Schultz, diese Berichte 17, 468 (1884). — Stolle, diese Berichte 21, 1096 (1888).

²⁾ Vergl. die früheren Mittheilungen: Diese Berichte 25, 992 (1892); 26, 681, 688, 699 (1893); 27, 2700 (1894). — Vergl. auch Ann. d. Chem. 287, 97 (1895).

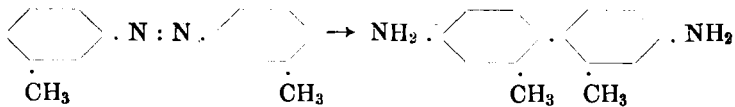
³⁾ Vergl. auch Täuber, diese Berichte 25, 1019 (1892).

aufgefasst. Die HHrn. Lischke und Nanninga haben nun durch ihre unten mitgetheilten Versuche diese Auffassung bestätigt, indem sie die Basen als primäre Diamine charakterisirten und durch Eliminirung der Amidgruppen zu den Kohlenwasserstoffen — Meta- und Ortho-Methyldiphenyl:

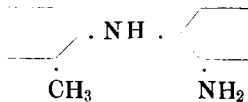


gelangten.

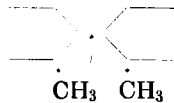
Es schien mir ausserdem nothwendig, auch eines der symmetrisch constituirten Azobenzol-Homologen — nämlich das Meta-Azotoluol — zur Prüfung heranzuziehen. Bei normal verlaufender Umlagerung desselben:



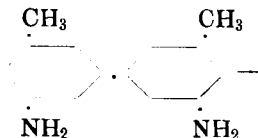
entstünde nämlich eine Diphenylbase, deren Molekül zu beiden Seiten der Diphenylbindung in der Ortho-Stellung einen Substituenten enthält. Da sich nun in meinen Untersuchungen über die Reduction von Azophenoläthern herausgestellt hatte, dass bei der Semidin-Umlagerung das Zustandekommen des Complexes:



vermieden wird ¹⁾, so erschien es nicht unmöglich, dass auch die Diphenyl-Umlagerung durch einen Widerstand gegen die Bildung des ähnlichen Complexes:



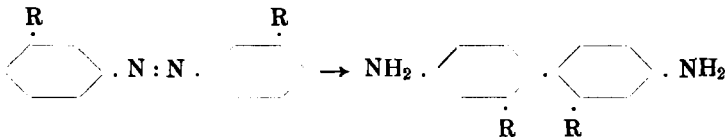
modificirt würde. Man konnte für das »Tolidin« aus Meta-Azotoluol Formeln mit nicht beuzidinartiger Stellung der Amidgruppen — z. B.:



um so weniger als ausgeschlossen betrachten, als aus den Kreisen

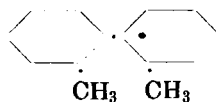
¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 118 (1895).

der Farbstoff-Industrie mehrfach darauf hingewiesen wurde¹⁾, dass die aus zweifach metasubstituirten Azoverbindungen entstehenden und der Analogie zufolge als zweifach metasubstituirte Benzidine aufgefassten Basen:



sich in Bezug auf die Affinität der zugehörigen Tetrazo-Farbstoffe zur Baumwoll-Faser nicht unwesentlich vom Benzidin selbst unterscheiden; im Hinblick auf solche Beobachtungen könnte es sogar direct auffällig erscheinen, dass ein Zweifel an der benzidinartigen Structur jener Basen noch niemals ausgesprochen ist.

Hr. Fabian hat sich daher auf meine Veranlassung der Mühe unterzogen, das Tolidin aus *m*-Azotoluol auf den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückzuführen; es hat sich dabei herausgestellt, dass dasselbe — entsprechend der herrschenden Anschauung — ein Derivat des Orthoditolyls:



ist.

Die Versuche der HHrn. Fabian, Lischke und Nanninga, welche ich in dieser Abhandlung zusammenfasse, haben demnach keine Handhabe zur Beanstandung der Regel ergeben, dass bei Hydrazoverbindungen mit unbesetzten Parastellen die Umlagerung der Hauptsache nach im Sinne der Benzidinbildung verläuft. Sie boten Gelegenheit, eine Reihe von Verbindungen, welche in der wissenschaftlichen Literatur bisher fast gar nicht, in der Patent-Literatur nur cursorisch beschrieben sind, etwas eingehender zu charakterisiren.

I. Orthomethylazobenzol und seine Reductionsproducte, nach Versuchen von W. Lischke.

Die Darstellung des Orthomethylazobenzols gründeten wir auf das schöne, von Sandmeyer herrührende Verfahren der Condensation von *o*-Toluidin mit Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali, welches in dem D. R.-P. No. 52839 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. und Actiengesellsch. für Anilinfabr.

¹⁾ Vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers (Braunschweig 1887 bis 1890), 2, 258. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 1877—1887, S. 456; 1887—1890, S. 342, 434.

beschrieben ist¹⁾. Für Laboratoriumszwecke fanden wir es zweckmässig, den Azokörper aus dem rohen Reactionsproduct direct durch überhitzten Wasserdampf abzutreiben; wir arbeiteten nach folgender Vorschrift.

In ein ca. 100 ccm fassendes, weithalsiges Rundkölbchen giebt man 20 g sehr fein verriebenes Aetznatron und 20 g Orthotoluidin; durch den dreifach durchbohrten Korkstopfen geht ein bis fast auf den Boden des Gefässes reichendes Thermometer, sowie ein Tropftrichter und ein Kühlrohr; letzteres ist am oberen Ende mit einer kleinen Erweiterung versehen, welche es ermöglicht, den ganzen Apparat an der Klammer eines Stativs lose aufzuhängen. Man erhitzt nun über einem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden des Toluidins und lässt alsdann unter häufigem Umschütteln im Laufe von $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden 20 g Nitrobenzol in kleinen Portionen zufließen, wobei man die Temperatur zwischen 180° und 185° hält; nach dem Zusatz der letzten Portion erhält man diese Temperatur noch etwa eine Viertelstunde, ebenfalls unter häufigem Umschütteln. Darauf giesst man das heisse, beim Erkalten sehr bald zähflüssig werdende Reactionsgemisch in einen etwas grösseren Rundkolben, spült mit möglichst wenig heissem Wasser nach und destillirt mit überhitztem Wasserdampf, wobei man den Rundkolben in ein auf 135 – 140° erhitztes Oelbad bringt; der entstandene Azokörper geht im Laufe der Wasserdampfdestillation, die 6–8 Stunden dauert, als rothes Oel über; man reinigt ihn, nachdem man ihn durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure von Toluidin befreit hat, durch fractionirte Destillation im Vacuum. Jede Portion mit den oben angegebenen Mengen liefert etwa 18 g Rohproduct; davon geht die Hauptmenge (70–75 pCt.) bei der ersten Vacuum-Fractionirung zwischen 178° und 185° unter 20 mm Druck über.

Orthomethylazobenzol ist ein rothes Oel, erstarrt bei -13° nicht, siedet unter 20 mm Druck bei 180 – 181° (corr.) und besitzt das spec. Gew. $d_{4}^{21} = 1.073$.

Analyse: Ber. Procente: N 14.32.

Gef. » » 14.56.

In Uebereinstimmung mit den Angaben des citirten Patentes fanden wir $\frac{1}{2}$ den $\frac{1}{2}$ Schmelzpunkt des zugehörigen Orthomethylhydrazobenzols bei 101° .

Zur Reduction wurden je 10 g o-Methylazobenzol in 50 g Alkohol gelöst und innerhalb 5–10 Minuten in 160 g einer mässig erwärmten salzsauren Zinnchlorürlösung eingetragen (40 g kryst. Zinnchlorür auf 100 ccm 38proc. Salzsäure). Nachdem durch Eindampfen auf das ursprüngliche Volum der Alkohol entfernt war, liess man

¹⁾Vgl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887–1890, S. 422.

erkalten und saugte das reichlich ausgefallene Zinndoppelsalz ab; über die Mutterlauge vergleiche im Theil IV.

Das krystallinisch abgeschiedene Zinndoppelsalz enthält das Hauptproduct der Reaction; entzinnt man es in heisser wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff und fügt zur zinnfreien, salzsauren Lösung verdünnte Schwefelsäure, so erhält man das schwefelsaure Methylbenzidin als weissen, krystallinischen Niederschlag im Gewicht von etwa 9.6 g.

Das freie Methylbenzidin (3-Methyl-4.4'-diamidodiphenyl) erhielten wir durch Zersetzung des Sulfats mit Alkali und Ausäthern als fadenziehenden Syrup; Versuche zur Krystallisation hatten keinen Erfolg. Auch in dem citirten Patent ist es als Syrup beschrieben, der nach dem Trocknen eine amorphe glasige Masse bildet.

Zur Charakterisirung sehr geeignet ist sein Dibenzyliden-derivat, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, welches man erhält, wenn man 1.3 g der freien Base mit 1.4 g frisch destillirtem Benzaldehyd in ca. 7 g Alkohol auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, schwach gelben Täfelchen, schmilzt bei 134° und ist in warmem Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 86.60, H 5.89, N 7.51.

Gef. » » 86.42, » 5.99, » 7.74.

Das Methylbenzidin aus *o*-Methylazobenzol ist, abgesehen von dem mehrfach erwähnten Patent, noch Gegenstand einer Mittheilung von R. Hirsch¹⁾ gewesen. Hirsch reducirte ein Gemisch von Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Alkali, lagerte die gebildeten Hydrazoverbindungen mit Salzsäure um und erhielt so ein Basengemisch aus Benzidin, Tolidin und Methylbenzidin, welches er nach einem Trennungsverfahren, das sich auf die verschiedene Löslichkeit der Basen in heissem Wasser gründet, bearbeitete. Nach seinen Angaben krystallisirt das Methylbenzidin aus Wasser in schimmernden Blättern vom Schmp. 115° , während unsere Base aus heissem Wasser stets in harziger Form herauskam; auch die Base, welche wir aus der oben beschriebenen, mehrfach umkrystallisirten und zweifellos durchaus reinen Benzylidenverbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure regenerirten, wollte aus Wasser durchaus nicht krystallisiren. Wir würden auf diese Differenz indess nicht besonderen Werth legen, da die Krystallisation ja zuweilen durch Nebenumstände, die man nicht ganz in der Gewalt hat, verhindert oder erleichtert wird. Dass Hirsch aber sicherlich nicht die von uns untersuchte Base in Händen hatte, geht aus der Schmelzpunkt-

¹⁾ Diese Berichte 23, 3222 (1890).

angabe 217° hervor, durch welche er die Benzylidenverbindung seines Methylbenzidins charakterisirt, und die mit unseren Beobachtungen (134°) durchaus nicht in Einklang zu bringen ist. Wir müssen es dahingestellt lassen, ob Hirsch etwa ein isomeres Diamidomethyldiphenyl erhielt; doch scheint uns, als ob überhaupt die Zusammensetzung seines Präparates als Diamidomethyldiphenyl durch seine Angaben nicht genügend sichergestellt sei.

Das nach unseren obigen Angaben gewonnene, schwefelsaure Methylbenzidin, dessen Zusammensetzung durch die vollständige Analyse der daraus gewonnenen Benzylidenverbindung controllirt war, haben wir nun auf den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückgeführt, indem wir die beiden Amidgruppen vermittle der Diazo-reaction durch Jod ersetzten und das so entstehende Jodderivat mit Zinkstaub destillirten.

Zur Gewinnung des 3-Methyl-4,4'-dijoddiphenyls, $\text{J}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{J}$, wurde die aus 10 g *o*-Methylazobenzol erhaltene Menge schwefelsauren Methylbenzidins jedesmal noch feucht nach dem Absaugen und Auswaschen in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von 10 g conc. Schwefelsäure mit 44.7 ccm einer 10proc. Natriumnitritlösung bei gewöhnlicher Temperatur diazotirt. Während das einmal getrocknete Sulfat nicht ganz leicht vollständig diazotirt wird, gewinnt man so ohne Schwierigkeit eine klare Diazolösung, welche nun allmählich in eine warme conc. wässrige Lösung von 53.9 g Jodkalium eingetragen wird. Das hierbei unter Stickstoffentwicklung abgeschiedene rohe Jodproduct stellt in der Kälte einen dunklen, spröden Kuchen dar, welcher verrieben, filtrirt, ausgewaschen und mit Alkohol mehrmals ausgekocht wurde; hierbei bleibt eine nicht unerhebliche Menge einer harzigen Masse zurück, während aus der kalten, durch Filtriren geklärten, alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz das Jodderivat rein krystallinisch ausgefällt wird; in diesem Zustand (Ausbeute ca. 5 g) wurde es für die Zinkstaubdestillation (s. unten) benutzt; für die Analyse wurde es mehrmals aus Petroläther umkrystallisirt. Es bildet rosettenförmig angeordnete Nadeln und schmilzt bei 109°.

Analyse: Ber. Procente: J 60.44.

Gef. » » 60.36

Je 4 g Dijodmethyldiphenyl wurden nun mit 40 g Zinkstaub gemischt, in eine Retorte eingefüllt, das Gemisch noch mit 10 g Zinkstaub überschichtet. Beim Erhitzen ging neben etwas Wasser ein farbloses Oel über, das in einer Menge von 4.7 g aus 11.8 g Jodderivat erhalten wurde. Die Fractionirung desselben lieferte a) 0.63 g Vorlauf bis 270° (corr.) b) 2.86 g Hauptfraction von 270 — 272° c) 1.13 g Nachlauf bis 280°. Die Bestimmung des spec. Gewichts, an der Hauptfraction b ausgeführt, ergab $d_4^{17} = 1.012$.

Das Metamethyl-Diphenyl ist nach Adam ¹⁾ und Perrier ²⁾ eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 272—277° und spec. Gew. 1.031 bei 0°. Um unseren Kohlenwasserstoff als solches zu charakterisiren, erschien als geeignetestes Mittel seine Oxydation zur *m*-Phenylbenzoësäure, welche die genannten Autoren mit Hülfe von Chromsäure bezw. Salpetersäure ausführten. Kaliumpermanganat soll nach Adam die Substanz nicht angreifen; nach unseren Beobachtungen lässt sich aber gerade mit Hülfe dieses Agens unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen die gewünschte Oxydation ziemlich glatt bewerkstelligen.

In einem mit Steigrohr und Rührwerk versehenen Kolben wurden 3.9 g unseres Kohlenwasserstoffs mit 550 ccm einer 2procentigen Kaliumpermanganatlösung ca. 14 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrirte hierauf vom reichlich abgeschiedenen Braunstein, entfärbte die noch rothe Lösung mit Alkohol in der Wärme und filtrirte nochmals; ein Vergleich der zuerst abgeschiedenen Braunsteinmenge mit der durch den Alkoholzusatz noch nachfallenden Menge liess erkennen, dass weitaus der grösste Theil des Permanganats zur Oxydation des Kohlenwasserstoffs verbraucht war. Beim Ansäuern des farblosen klaren Filtrats schied sich die Carbonsäure als weisser wolkiger Niederschlag (0.93 g) aus; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte sie grosse, durchsichtige, farblose Tafeln dar. In Uebereinstimmung mit den über Meta-Phenylbenzoësäure vorliegenden Angaben ³⁾ erwies sie sich als etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig; den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher — nämlich bei 166° —, als die früheren Autoren (160—161°).

Analyse: Ber. Procente: C 78.75, H 5.06.

Gef. » » 78.75, » 5.18.

Als Carbonsäure des Diphenyls wurde das Oxydationsproduct noch dadurch erkannt, dass bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kalk reichlich Diphenyl erhalten wurde, das durch Schmelzpunkt (71°) und Analyse identificirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 93.49, H 6.51.

Gef. » » 92.94, » 6.67.

Da die gut untersuchten und ihrer Constitution nach durchaus sichergestellten Ortho- und Para-Carbonsäuren des Diphenyls ganz

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 15, S. 242 (1888).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, S. 181 (1892).

³⁾ Schmidt u. Schultz, Ann. d. Chem. 203, 133 (1880). — Barth u. Schreder, Monatsh. f. Chem. 3, 808 (1882). — Adam, Bull. soc. chim. 49, 98 (1888). — Perrier, Bull. soc. chim. [3] 7, 182 (1892). — Olgianti, diese Berichte 27, 3390 (1894).

andere Schmelzpunkte (110—111° bzw. 218—219°) besitzen, so kann in unserer Säure nur die Metacarbonsäure vorliegen.

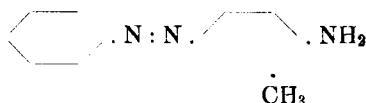
Dadurch ist nachgewiesen, dass die Base, von der wir ausgingen, ein Derivat des Metamethyl-diphenyls ist, und für die übliche Formulierung derselben als Methylbenzidin



eine Stütze gewonnen¹⁾.

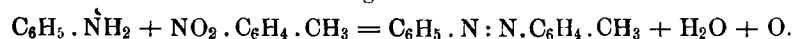
II. Metamethylazobenzol und seine Reductionsproducte, nach Versuchen von A. W. Nanninga²⁾.

Das Metamethylazobenzol ist bisher nur in dem D. R.-Pat. No. 54599 der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik³⁾ erwähnt; nach diesem Patent wird es gewonnen, indem die Amidgruppe des durch Combination von Diazobenzolchlorid mit *o*-Toluidin erhältlichen Amidoazokörpers



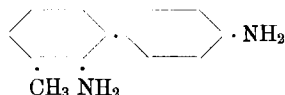
vermittelt der Diazoreaction eliminirt wird.

Wir haben indess vorgezogen, zur Darstellung des Metamethylazobenzols das Sandmeyer'sche Verfahren anzuwenden, indem wir *m*-Nitrotoluol und Anilin in Gegenwart von Natron condensirten:



Die Reaction wurde in ganz analoger Weise ausgeführt, wie dies für die Darstellung des Orthomethylazobenzols in Theil I beschrieben ist; die Temperatur wurde zwischen 180° und 195° gehalten; eine Operation mit den daselbst angegebenen Mengen dauerte etwa 1¼ Stunden, während die nachfolgende Destillation mit überhitztem Wasserdampf etwa 10 Stunden in Anspruch nimmt. Man erhält bei jeder Operation etwa 21 g Rohproduct, von welchem mehr als 80 pCt. bei der

¹⁾ Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass ein endgültiger Beweis derselben indess nicht erbracht ist, und dass auch andere (wenn auch wenig wahrscheinliche) Formeln, wie z. B.



mit dem Befund zu vereinbaren sind.

²⁾ Auszug aus der Dissertation von A. W. Nanninga: Ueber 3-Methylazobenzol und 2,4-Dimethylazobenzol (Heidelberg 1894).

³⁾ Vgl. Friedländer, Fortschritte etc. 1887—1890, S. 435.

ersten Vacuum-Fractionirung innerhalb 183—185° unter 23—24 mm Druck übergehen.

Das Metamethylazobenzol ist oberhalb 20° ein orangerotes, durchsichtiges, ziemlich dünnflüssiges Oel; es siedet unter 19 mm Druck bei 175° und besitzt das spez. Gew.: $d_4^{20} = 1.065$. In der Kälte erstarrt es; nach langsamer Krystallisation bildet es derbe, centimeterlange, prächtige Säulen, welche bei +18—19° wieder schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 14.32.
Gef. » » 14.24.

Metamethyl-hydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wurde aus dem Azokörper durch Reduction mit Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung gewonnen, krystallisirt aus Petroläther in schwach gelblichen, feinen Stäbchen, schmilzt bei 59—61° und ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwerer in Aether.

Analyse: Ber. Procente: C 78.73, H 7.08, N 14.19.
Gef. » » 79.11, » 7.33, » 14.30.

Die Reduction des Metamethylazobenzols wurde in derselben Weise, wie diejenige des Orthomethylazobenzols (Theil I), mit Portionen von je 10 g ausgeführt; beim Eintragen des Azokörpers in die Zinnlösung tritt jedesmal an der Oberfläche eine Blaufärbung auf, die aber beim Rühren rasch verschwindet; aus dem reichlich abgeschiedenen krystallinischen Zinndoppelsalz erhält man das schwefelsaure Methylbenzidin in einer Ausbeute von durchschnittlich 8 g. Dieses Salz ist in dem citirten Patent der Bad. Anilin- u. Sodafabrik bereits beschrieben und als Componente zur Darstellung von Baumwoll-Azofarbstoffen empfohlen.

Die freie Base (2-Methyl-4.4'-diamidodiphenyl) erhielten wir durch Zersetzung des Sulfats als schwach gelbliche, zähe, durchsichtige Masse, welche sich leicht in Methylalkohol, Aether und Benzol, schwerer in Aethylalkohol und Ligroin löst, aber aus allen diesen Lösungsmitteln wieder in demselben zähen Zustand herauskommt; auch die Base, welche aus den unten beschriebenen, mehrfach umkrystallisirten Aldehydderivaten durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren regenerirt war, erwies sich bei Krystallisationsversuchen nicht gefügiger. In dem citirten Patent wird gleichfalls angegeben, dass die Base nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden konnte.

Analysirt wurde die Base in Form ihres Chlorhydrats $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2 \cdot 2HCl$, welches aus wässriger Lösung durch conc. Salzsäure in langen Nadeln gefällt wird.

Analyse: Ber. Procente: N 10.36, Cl 26.16.
Gef. » » 10.57, » 26.17.

Dieses Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich; seine Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit verdünnter Schwefelsäure sofort eine starke krystallinische Fällung des Sulfats.

Das Diacetylderivat $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wurde durch 6stündiges Kochen der Base mit der 10fachen Menge Eisessig erhalten; da es sich schon während des Siedens reichlich in krystallinischer Form absetzt und dadurch starkes Stossen beim Kochen über freiem Feuer verursacht, so erhitzt man zweckmässig im Oelbad, das auf $130-140^\circ$ gehalten wird. Es krystallisirt aus Eisessig in scharf zugespitzten Säulen, ist sehr schwer löslich in heissem Ligroïn, Benzol und Alkohol, ziemlich löslich in heissem Eisessig, schmilzt bis 300° nicht, fängt bei etwa 310° an zu sintern.

Analyse: Ber. Procente: C 72.30, H 6.40, N 9.96.

Gef. » » 72.23, » 6.76, » 10.07.

Das Dibenzylidenderivat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ schied sich nach 4—5 stündigem Kochen von 1.3 g Base mit 1.4 g Benzaldehyd in 6.5 g Alkohol beim Erkalten als gelblich-weiße, syrupöse Masse aus, die erst nach einigen Tagen krystallinisch wurde. Es krystallisirt aus Ligroïn in warzenförmigen Gruppen von feinen zugespitzten Nadelchen, schmilzt bei $111-112^\circ$ und ist in Weingeist, Benzol und Aether sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 7.51.

Gef. » » 7.74.

Das Dioxybenzylidenderivat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ scheidet sich beim Kochen der alkoholischen Lösung von 1.55 g Base und 2 g Salicylaldehyd schon in der Wärme aus; versetzt man seine Benzollösung mit Ligroïn, so fällt es in feinen, stabförmigen, schwach gelblichen Kryställchen aus; es zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt — bei 155° beginnendes Sintern, bei 160° Schmelzen zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 165° ganz klar wird —, der auch durch mehrfaches Umkrystallisiren sich nicht änderte; in Alkohol, Aether und Benzol ist es schwer, in Benzol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 6.92.

Gef. » » 7.03.

Die Zusammensetzung des Chlorhydrats, des Diacetylderivats und der beiden eben beschriebenen Aldehydderivate bürgt für die Natur der vorliegenden Base als primäres Diamin. Wir haben die Gegenwart zweier Amidogruppen ferner noch dadurch nachgewiesen, dass wir sie vermittelst der Diazoreaction durch Jod bzw. Hydroxyl ersetzen.

Das 2-Methyl-4.4'-dijoddiphenyl $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{J}$ wurde in derselben Weise gewonnen, wie die stellungsisomere Verbindung, die in Theil I beschrieben ist; die Reaction verlief indess in

diesem Falle weit glatter; auf die Sulfatmenge, die aus 10 g Methylazobenzol gewonnen wurde, kamen 7 g conc. Schwefelsäure, 38.9 ccm 10procentiger Nitritlösung und 44.8 g Jodkalium zur Verwendung; die Ausbeute an Jodderivat betrug etwa 10 g. Es krystallisirt aus Alkohol in hübsch ausgebildeten, baumförmig verzweigten, gelben Stäbchen, schmilzt bei 114—116° und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 37.17, H 2.39, J 60.44.
 Gef. » » 37.55, » 2.45, » 60.57.

Das 2-Methyl-4.4'-dioxydiphenyl, OH . C₆H₄ . C₆H₃(CH₃) . OH, erhielten wir, indem wir die wässrige schwefelsaure Diazolösung auf etwa 60° erwärmten und bei dieser Temperatur die Austreibung des Stickstoffs durch heftiges Agitiren erleichterten; wenn höher erhitzt wird, bilden sich leicht beträchtliche Mengen eines barzigen Productes, das unter obigen Bedingungen dagegen nur in unerheblicher Quantität auftritt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Phenol krystallinisch aus; das grau gefärbte Rohproduct wurde in wenig kaltem Ammoniak gelöst; aus der filtrirten ammoniakalischen Lösung wurde nun das Phenol durch Kohlensäure als weisses sandiges Krystallpulver ausgefällt; nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser von ca. 60° stellte es glänzend-weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 155—157° dar. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, schwer in Benzol und Ligroin.

Analyse: Ber. Procente: C 77.96, H 6.01.
 Gef. » » 77.61, » 6.17.

Zur Gewinnung des allen diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs wurde nun das Dijodderivat wieder in derselben Weise, wie dies im Theil I angegeben ist, der Zinkstaubdestillation unterworfen. Aus 11 g erhielten wir etwas mehr als 4 g Rohöl, von welchem bis 255° (corr.) nur einige Tröpfchen übergingen, während der Haupttheil (3.28 g) bei 255—258°, der Rest bei etwas höherer Temperatur destillirte. Die Hauptfraction zeigte das spec. Gew. $d_4^{20} = 1.010$ und lieferte bei der Analyse die Zahlen eines Methylidiphenyls, C₆H₅ . C₆H₄ . CH₃.

Analyse: Ber. Procente: C 92.83, H 7.17.
 Gef. » » 92.66, » 7.53.

Das Orthomethylidiphenyl wurde nach Abschluss unserer Versuche, welche schon zu Beginn des Jahres 1894 angestellt waren, von Oddo und Curatolo ¹⁾ als Flüssigkeit vom Siedepunkt 261—264° beschrieben. Die genannten Autoren haben dasselbe auch bereits in Orthophenylbenzoësäure durch Oxydation mit Chromsäuremischung

¹⁾ Vergl. diese Berichte 28, Ref. 389 (1895).

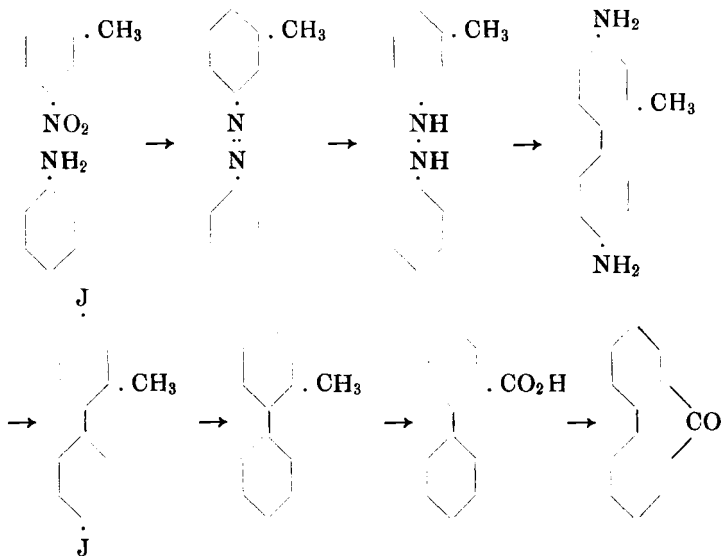
übergeführt. Wir haben die Stellung der Methylgruppe in unserem Kohlenwasserstoff gleichfalls durch Oxydation festgestellt, bedienten uns aber, wie bei den im Theil I beschriebenen Versuchen, des Kaliumpermanganats als Oxydationsmittel.

Aus 2 g unseres Kohlenwasserstoffs erhielten wir 1.5 g Orthophenylbenzoësäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; entsprechend den Angaben von Fittig und Ostermayer¹⁾, krystallisirte sie aus verdünntem Alkohol in feinen, zugespitzten Nadelchen, die, zu Büscheln mit einander verwachsen, in der Flüssigkeit herumschwammen, schmolz bei 110—112° und erwies sich als leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser.

Analyse: Ber. Procente: C 78.75, H 5.06.
Gef. » » 79.11, » 4.94.

Die Orthophenylbenzoësäure ist bekanntlich dadurch besonders charakterisirt, dass sie bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit trockenem gelöschtem Kalk neben Diphenyl das Diphenylenketon liefert. Wir führten mit unserer Säure die Reaction aus und erhielten das Keton aus Alkohol in grossen, durchsichtigen, gelben, abgestumpften Pyramiden vom Schmelzpunkt 82—84°; auch beobachteten wir an dem Destillationsproduct neben den röthlich-gelben Blättern des Ketons hier und da die farblosen Täfelchen des Diphenyls.

Die Reactionen, welche in diesem Theile beschrieben sind, werden durch die folgende Zusammenstellung erläutert:



¹⁾ Ann. d. Chem. 166, 375 (1873).

III. Meta-Azotoluol und seine Reductionsproducte, nach Versuchen von O. Fabian.

Zur Darstellung des Meta-Azotoluols gingen wir vom *m*-Nitrotoluol aus und verwandelten dasselbe nach den für Azoxybenzol und Azobenzol üblichen Laboratoriumsvorschriften ¹⁾ zunächst in Azoxytoluol, letzteres dann in Portionen von je 10 g durch möglichst rasche Destillation mit grober Eisenfeile in Azotoluol. Das *m*-Azoxytoluol wurde in einer Ausbeute von 66 pCt. der Theorie erhalten und schmolz den Angaben von Buchka und Schachtebeck ²⁾ entsprechend bei 38°; die Destillation mit Eisenfeile ergab 37—40 pCt. der Theorie an *m*-Azotoluol, welches aus Alkohol in schönen rothen Nadeln vom Schmp. 53° (Buchka und Schachtebeck: 54—55°) krystallisirte.

Die Reduction — unter den in Theil I angegebenen Bedingungen ausgeführt — führte wieder zur reichlichen Abscheidung eines krystallinischen Zinndoppelsalzes. Dasselbe wurde in heissem Wasser gelöst — auf 10 g angewendeten Azokörper wurden 100 ccm Wasser verwendet — und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff entzint; die heiss filtrirte, zinnfreie Lösung wurde dann behufs Gewinnung des schwer löslichen Sulfats der Umlagerungsbasis noch in der Hitze — um ein theilweises Ausfallen des auch nicht leicht löslichen Chlorhydrats zu vermeiden — mit einer concentrirten Glaubersalzlösung versetzt. Sehr bald scheidet sich nun beim Erkalten das schwefelsaure Tolidin in hübschen weissen Täfelchen reichlich aus; die Ausbeute beträgt reichlich 8 g.

Dieses schwefelsaure Tolidin ist bereits von A. Goldschmidt ³⁾ sowie von Buchka und Schachtebeck ⁴⁾ durch Umlagerung des *m*-Hydrazotoluols erhalten. Nach den genannten Autoren ist es in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine violette Reaction. Unser Präparat ist in kaltem Wasser nur sehr schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht, in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich; mit Eisenchlorid giebt seine Lösung, sowie die Lösung des entsprechenden Chlorhydrats keine Färbung. Trotzdem dürfte es identisch sein mit dem von Buchka und Schachtebeck untersuchten Product, da wir daraus die freie Base und ihr Diacetylderivat mit annähernd denselben Schmelzpunkten erhielten, die Buchka und Schachtebeck angeben. Die Eisenchloridreaction, die jene Forscher beobachteten, dürfte auf eine Verunreinigung ihres Präparats zurückzuführen sein.

¹⁾ Vergl. Gattermann: Praxis des organischen Chemikers (Leipzig 1894), 171.

²⁾ Diese Berichte 22, 834 (1889).

³⁾ Diese Berichte 11, 1626 (1878).

⁴⁾ loc. cit.

Das freie Tolidin (2.2'-Dimethyl-4.4'-diamidodiphenyl), $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, erhielten wir durch Zersetzen des Sulfats zunächst als zähe Masse, die nach etwa 10tägigem Stehen im Vacuum hart wurde und nun aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde; beim Erkalten trat zuerst starke milchige Trübung ein, der jedoch nach einiger Zeit die Abscheidung von derben, prismatischen Krystallen folgte. Der Schmelzpunkt der in Alkohol und Aether sehr leicht, in kochendem Wasser schwer löslichen Base wurde bei mehreren auf einander folgenden Krystallisationen scharf zu $106-107^\circ$ gefunden (Buchka und Schachtebeck: $108-109^\circ$). Buchka und Schachtebeck gewannen die Base in so geringer Menge, dass sie eine Analyse nicht ausführen konnten; wir haben daher ihre Zusammensetzung durch eine vollständige Analyse controllirt.

Analyse: Ber. Procente: C 79.20, H 7.56, N 13.24.

Gef. » » 79.18, » 7.64, » 13.57, 13.46.

Das schon von Buchka und Schachtebeck dargestellte Diacetylderivat, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2$, gewannen wir durch Kochen der Base mit Eisessig; sein Schmelzpunkt lag bei 281° (Buchka und Schachtebeck: $274-275^\circ$); es ist in Benzol und heissem Alkohol leicht, in Ligroin und Chloroform kaum löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 9.49.

Gef. » » 9.75.

Das Dibenzylidenderivat, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2$, krystallisirt aus heissem Ligroin in langgestreckten, sich sternförmig zusammenschliessenden Tafeln von hellgelber Farbe, schmilzt bei $172-173^\circ$ und ist leicht in Benzol, mässig leicht in Aether löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 86.56, H 6.20, N 7.24.

Gef. » » 86.90, » 6.29, » 7.41.

Das Dioxybenzylidenderivat, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2$ — aus Tolidin und Salicylaldehyd — wird aus der Benzollösung durch Ligroin in orangefarbenen, stabförmigen Kryställchen gefällt, schmilzt bei $198-199^\circ$ und ist leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, kaum in Aether und kaltem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: N 6.69.

Gef. » » 6.73.

Zur Eliminirung der Amidgruppen dieses Tolidins haben wir die verschiedensten Methoden probirt; wir sind schliesslich dabei stehen geblieben, wieder durch die Diazoreaction ein Jodderivat darzustellen und dasselbe mit Zinkstaub zu destilliren, wie in den Fällen, welche in Theil I und II behandelt sind. Diese Methode lieferte aber in diesem Falle kein so glattes Resultat, da es uns nicht gelang, das intermediär benutzte Jodderivat zu krystallisiren, und wir daher ge-nöthigt waren, dasselbe im rohen Zustand weiter zu verarbeiten.

Die Diazotirung wurde, wie in den früher beschriebenen Beispielen ausgeführt; auf 10 g Tolidinsulfat kamen 7 g conc. Schwefelsäure und 46.4 ccm 10procentige Nitritlösung zur Verwendung. Die Diazolösung wurde in eine kalte, möglichst concentrirte Lösung von 53.7 g Jodkalium eingetragen; zur Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reactionsgemisch einige Zeit gelinde erwärmt. Das rohe Jodderivat — eine harzige, rothbraune Masse — wurde nach dem Erkalten mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. In die vom Chlorcalcium abgeessene ätherische Lösung wurden nun 400 g Zinkstaub eingetragen; unter stetem Durchrühren der in einer Schale befindlichen Masse verjagte man jetzt den Aether in gelinder Wärme, füllte sodann die Mischung (von Zinkstaub mit rohem Jodproduct) in eine tubulirte Retorte, überschichtete sie noch mit 100 g Zinkstaub und destillirte langsam im Wasserstoffstrom.

Aus 27.5 g Tolidinsulfat wurden 15.45 g Rohöl erhalten, welches bei der ersten Fractionirung im gewöhnlichen Siedekolben folgende Fractionen gab:

200—250°: 4.15 g. — 250—260°: 3.25 g. — 260—280°: 2.40 g. —
280—300°: 2.55 g. — 300—350°: 3.10 g.

Da der Stammkohlenwasserstoff unserer Base etwa um 270° sieden musste, so wurde der über 300° siedende Antheil verworfen, die niedrigeren Fractionen dagegen einer zweiten Fractionirung mit kleinem Hempel'schen Aufsatz unterworfen; das Resultat war folgendes:

Bis 245°: 3.8 g. — 245—260°: 5.2 g. — 260—270°: 1.2 g. —
270—300: 1.2 g.

Offenbar lag in der nun stark angereicherten Fraction von 245—260° das Hauptproduct der Zinkstaubdestillation vor; eine weitere Fractionirung unterliessen wir, um die Ausbeute nicht allzu sehr zu vermindern. Auch nahmen wir im Hinblick auf den unscharfen Siedepunkt von einer Analyse unseres Kohlenwasserstoffs Abstand und suchten vielmehr seine Natur direct durch Ueberführung in ein krystallisirtes Oxydationsproduct zu ermitteln.

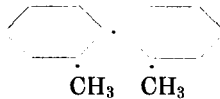
Die Oxydation wurde wieder, wie in den schon beschriebenen Fällen (Theil I und II) mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Auf 1 g Kohlenwasserstoff kamen 260 ccm 2procentige Permanganatlösung zur Verwendung; unter beständigem Rühren wurde die Reaction 12 Stunden bei 100° fortgesetzt. Als Oxydationsproduct wurde eine Säure erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 227—228°, das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse der Diphensäure zeigte; 5 g Kohlenwasserstoff gaben 1.75 g der völlig reinen, umkrystallisirten Säure.

Analyse: Ber. Procente: C 69.42, H 4.14.
 Gef. » » 69.24, » 4.10.

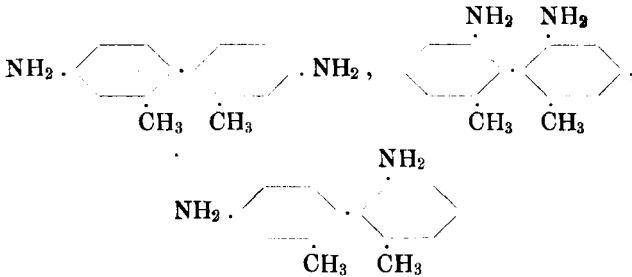
Wir verglichen unser Präparat mit einer aus Phenanthrenchinon dargestellten Probe und stellten die Identität noch an folgenden Punkten fest:

1. Schmelzpunkt 73—74⁰ und Aussehen des Dimethylesters.
2. Uebergang durch Destillation mit Kalk in das hellgelb gefärbte Diphenylketon, das nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation den Schmelzpunkt 83—84⁰ und die weinrothe Färbung beim Erwärmen mit Schwefelsäure zeigte.
3. Uebergang durch Erwärmen mit Schwefelsäure in die Diphenylketoncarbonsäure — gelbe, derb prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 223⁰ (uncorr.).

Durch die zweifellos festgestellte Identität unserer Säure mit Diphensäure ist erwiesen, dass der unserem Tolidin zu Grunde liegende Kohlenstoff das Ortho-Ditolyl:



ist. Nach diesem Befund und mit Rücksicht auf die Entstehung des Tolidins aus Meta-Hydrazotoluol sind für das Tolidin nur noch drei Formeln:



möglich, von denen man unbedingt die erste als die wahrscheinlichste bezeichnen kann.

IV. Nebenproducte, welche bei der Reduction des Orthomethylazobenzols, Metamethylazobenzols und Metaazotoluols entstanden.

Die Basen, welche in den drei vorangehenden Theilen eingehender beschrieben sind, waren nach Reduction der betreffenden Azokörper in Form von krystallisirten Zinndoppelsalzen ausgefallen und repräsentirten in allen drei Fällen den weitaus grössten Theil der Reactionsproducte.

Die zinnhaltigen Mutterlaugen enthalten indess natürlich auch noch basische Reductionsproducte — theils Spaltungsbasen, theils Umlagerungsbasen.

Zur Bestimmung des Spaltungsbetrags wurden quantitative Versuche derart angestellt, dass die Spaltungsbasen mit Wasserdampf destillirt und als Chlorhydrate gewogen wurden¹⁾. Es ergab sich

beim Ortho-Methylazobenzol ein Spaltungsbetrag von 6 pCt.
 » Meta- » » » » 7 »
 » » Azotoluol » » » 14 »

Die Versuche über die Umlagerungsbasen führten zu keinem positiven Ergebniss; doch scheinen in allen drei Fällen neben den Benzidin-Homologen noch andere Umlagerungsbasen in geringer Menge zu entstehen. Das Auftreten von starken Trübungen bei der Diazotirung der Mutterlaugenbasen²⁾ spricht für die Gegenwart von Ortho-Semidinen; doch wollte ihre Isolirung in Form von Methenylverbindungen³⁾ in keinem Falle gelingen.

V. Ueber zwei unsymmetrisch constituirte Dimethylazobenzole,

nach Versuchen von K. Michaelis und A. W. Nanninga.

Anhangsweise sei noch kurz über zwei Homologe des Azobenzols berichtet, welche gelegentlich nach dem Sandmeyer'schen Verfahren (Combination von Amin mit Nitrokörper in Gegenwart von Aetznatron) dargestellt wurden.

2. 4-Dimethylazobenzol, $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ — aus asymm. *m*-Xylidin und Nitrobenzol in mässiger Ausbeute erhalten — ist flüssig, siedet bei 205—215° unter 50 mm Druck und besitzt das spec. Gewicht $d_4^{20} = 1.071$.

Analyse: Ber. Procente: N 13.37.
 Gef. » » 13.74.

4. 3'-Dimethylazobenzol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ — aus *p*-Toluidin und *m*-Nitrotoluol in geringer Ausbeute erhalten — bildet rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 55°; es ist auf anderem Wege schon von Zincke und Lawson⁴⁾ mit dem Schmelzpunkt 56—58° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 13.37.
 Gef. » » 13.63.

Aus beiden Verbindungen wurden durch alkalische Reduction die entsprechenden Hydrazokörper dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 146, 179, 181, 183 (1895).

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 129.

³⁾ Ann. d. Chem. 287, 144.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1459 (1886).

2.4-Dimethylhydrazobenzol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisirt aus Ligroïn in Drusen von feinen, weissen Nadelchen, schmilzt bei 77—79°, ist sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Ligroïn löslich und sehr oxydabel.

Analyse: Ber. Procente: C 79.20, H 7.56, N 13.24.
Gef. » » 79.38 » 7.97, » 13.73.

4.3'-Dimethylhydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$, krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafelchen und schmilzt bei 74°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.24.
Gef. » » 13.02.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

508. E. Klimenko: Ueber den Einfluss der Salzsäure und der Chlorsalze auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bekanntlich erklärte man die photochemische Zersetzung des Chlorwassers dadurch, dass das Chlor, sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindend, Salzsäure bildet und Sauerstoff ausscheidet, nach der Gleichung:



Schon Wittwer¹⁾ hat es für möglich gehalten, diese Reaction zur Messung der chemischen Wirkung des Lichtes zu verwerthen, indem er, gestützt auf eigene Erfahrungen, annimmt, dass die sich bei gleichmässiger Wirkung des Sonnenlichtes ausscheidende Menge Salzsäure im Verhältniss zur Concentration des Chlorwassers steht. Dagegen haben Bunsen und Roscoe²⁾ nach ihren Versuchen das Gegentheil von dem, was Wittwer sagt, behauptet, indem sie annehmen, dass die zersetzende Thätigkeit des Chlorwassers in keinem gleichmässigen Verhältniss, weder zur Intensität und Dauer derselben, noch zur Concentration des Chlorwassers stehe, und dass die bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers gebildeten Producte eine Rückwirkung auf die Grösse der ursprünglichen Verwandtschaft des Chlors ausüben.

Gesagtes folgern sie bei eigens angestellten Versuchen daraus, dass die dem Chlorwasser beigesetzte Salzsäure die Zersetzung aufhält.

¹⁾ Pogg. Ann. 94, 597.

²⁾ Pogg. Ann. 96, 373.