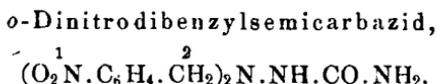
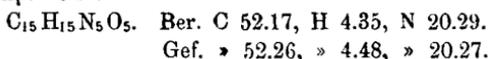


durch Benzylreste ersetzt werden, noch *o*-Nitrobenzylchlorid auf Semicarbazid zur Einwirkung gebracht. Thatsächlich entsteht auch in diesem Falle vorwiegend das



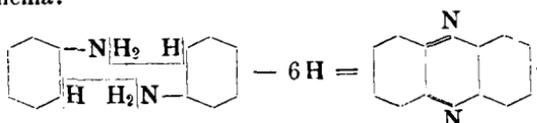
Die Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Semicarbazid verläuft relativ langsam; der Process war erst beendet, nachdem die alkoholische Lösung der Componenten (1 Mol. Chlorid mit 3 Mol. Semicarbazid) 12 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt worden waren. Im Rohr hatte sich nach dem Erkalten eine reichliche Menge grünlicher, derber Nadeln ausgeschieden; aus dem Filtrat wurde durch Wasser noch ein basisches Oel gefällt, dessen Quantität jedoch so gering war, dass von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden musste. Das erstgenannte, krystallisirte Product wird von den gebräuchlichen Solventien sehr schwer aufgenommen, am leichtesten noch von siedendem Eisessig, aus dem es — namentlich auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser — in farblosen Prismen zur Abscheidung kommt. Schmp. 234°.



440. W. Meigen und W. Normann: Ueber die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine.

(Eingegangen am 13. August.)

Im Jahre 1892 erhielten die HHrn. Claus und Jaeck durch Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphtylamin das bereits von Laurent¹⁾ dargestellte α -(α , β)-Naphtazin. Hiermit schien eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung von Azinen aus primären aromatischen Aminen gefunden zu sein, aus welchem Grunde die Entdecker das neue Verfahren unter Patentschutz²⁾ stellten. Die Reaction besteht in einer Oxydation des Amins durch den Chlorkalk nach folgendem Schema:



Von den in der Patentschrift beschriebenen Reactionsproducten konnte mit Sicherheit aber nur das aus β -Naphtylamin als Azin er-

¹⁾ Laurent, Ann. chim. phys. 9, 384.

²⁾ D. R. P. No. 78748 vom 16. Aug. 1892.

kannt werden, die übrigen waren mit Ausnahme des aus dem *m*-Nitroanilin gewonnenen überhaupt nicht in reinem Zustand erhalten worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Claus arbeitete nun der Eine von uns zunächst einmal eine brauchbare Methode zur Reindarstellung der betreffenden Verbindungen aus. Anilin und Toluidin wurden hierbei als zu der Reaction ungeeignet befunden, weil sie stets nur schwarze, mehr oder weniger verharzte Massen ergaben, aus denen nichts Krystallisirbares erhalten werden konnte. Die drei Nitroaniline lieferten jedoch schliesslich reine Verbindungen.

Da aber alle Versuche misslangen, den Azincharakter der erhaltenen Verbindungen durch Ersetzung der Nitrogruppen durch Wasserstoff, d. h. also durch Darstellung des einfachen Phenazins aus den Dinitrophenazinen zu beweisen, stiegen uns Zweifel auf, ob wir es hier überhaupt mit Azinen zu thun hatten.

Schon früher waren von Schmitt¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkalk auf primäre Amine — auch auf Anilin und Toluidin — in von der unsrigen abweichender Versuchsausführung Azo-Verbindungen erhalten worden; es war daher nicht ausgeschlossen, dass auch die von Claus und Jaeck und von uns dargestellten Verbindungen Dinitroazoverbindungen waren, trotz des von Claus und Jaeck für das Naphtazin erbrachten Beweises. Dinitroazobenzole waren aber bereits von Janovski²⁾ dargestellt worden. Von diesen stimmt das *p*-Dinitroazobenzol mit der von uns aus dem *p*-Nitroanilin erhaltenen Verbindung überein, während die aus dem *m*-Nitroanilin gewonnene von dem *m*-Dinitroazobenzol Janovski's völlig verschieden ist. Einen sicheren Anhalt für die Constitutionen der vorliegenden Verbindungen konnte uns also eine Vergleichung mit denen Janovski's nicht oder nur theilweise geben. Wir mussten daher einen solchen auf einem anderen Wege suchen.

Am meisten Beweiskraft musste die Darstellung entweder des Phenazins oder des Azobenzols aus unseren Producten haben. Wie schon erwähnt, waren aber dahin zielende Versuche mit den Nitroverbindungen gescheitert: es entstanden immer nur braune Farbstoffe. Um die Umwandlung aber dennoch durchzuführen, stellten wir aus den Bromanilinen in ganz gleicher Weise die den Nitroverbindungen entsprechenden Bromproducte dar. Wurden diese in alkoholischer Kalilauge gelöst und mit Zinkstaub gekocht, so färbte sich die filtrirte, farblose Lösung an der Luft bald gelb und gab beim Eindampfen die charakteristischen Krystalle des Azobenzols vom Schmp. 68°.

Zunächst war hierdurch einwandsfrei festgestellt, dass wenigstens die aus den Bromanilinen entstehenden Producte keine Azine, sondern

¹⁾ Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. (2) 8, 2 (1873) u. 18, 195 (1878).

²⁾ Janovski, Wiener Monatshefte 7, 130.

Azoverbindungen sind, während dies eben dadurch für die entsprechenden Nitroverbindungen höchst wahrscheinlich gemacht war. Ein Vergleich der aus ihnen erhaltenen Reductionsproducte mit den entsprechenden Phenylendiaminen ergab dann auch, wie zu erwarten war, völlige Uebereinstimmung.

Hierdurch ist bewiesen, dass die Ansicht von Claus und Jaeck, dass durch Einwirkung von Chlorkalk auf primäre aromatische Amine Azine entstehen, für Anilin und seine Derivate nicht zutrifft.

Es blieb jetzt noch der Widerspruch mit den Angaben Janovski's über das *m*-Dinitroazobenzol zu lösen. Eine Wiederholung seiner Versuche zeigte, dass er sich über das vermeintlich ölige *m*-Dinitroazobenzol völlig im Irrthum befunden hat, wie dies inzwischen auch von Werner und Stiasny¹⁾ bestätigt wurde.

War mithin festgestellt, dass aus den Substitutionsproducten des Anilins unter den gleichen Umständen Azoverbindungen entstehen, unter denen das β -Naphthylamin ein Azin giebt, so schien es von Interesse, zu untersuchen, wie sich andere primäre Amine in dieser Hinsicht verhalten. Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *p*-Xylidin, Sulfanilsäure, Dibromsulfanilsäure und *o*-Nitro-*p*-toluidin ergaben die entsprechenden Azoverbindungen, β -Naphthylamin und (2,6)- β -Naphthylaminsulfonsäure dagegen Naphtazin, bezw. Naphtazindisulfonsäure, während aus α -Naphthylamin und seinen Sulfonsäuren überhaupt kein krystallisirtes Product erhalten werden konnte. Bei dem *o*-Nitro-*p*-Toluidin entsteht in geringer Menge ein Nebenproduct, das vielleicht ein Nitrotolazin darstellt; bei keiner der übrigen Verbindungen gelang es uns, trotz eifrigen Suchens, ein ähnliches Nebenproduct aufzufinden. Versuche mit Aminen, denen anders constituirte Ringe zu Grunde liegen, sind im Gange und lassen schon jetzt eine gewisse Gesetzmässigkeit in der Bildung von Azinen oder Azoverbindungen erkennen.

Experimentelles.

Während wir anfangs den Chlorkalk (3 Mol. auf 2 Mol. Amin) nach der Patentvorschrift allmählich zu dem mit Wasser zu einem dicken Brei verriebenen Amin unter schwachem Erwärmen zufügten, wobei bei den Nitroverbindungen ein die Augen heftig angreifendes Gas auftrat, ersetzten wir später den Chlorkalk mit Vortheil durch

¹⁾ Werner und Stiasny, diese Berichte 32, 3256. Vorliegende Arbeit wurde theils 1895/96, theils 1898/99 ausgeführt und bereits im August vorigen Jahres abgeschlossen, konnte aber besonderer Umstände halber erst jetzt veröffentlicht werden. Auf die Arbeit von Klinger und Zuurdeeg (Ann. d. Chem. 255, 310), die uns entgangen war, sind wir erst durch die Veröffentlichung von Werner und Stiasny aufmerksam gemacht worden.

eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, die wir auf die salzsauren Amine einwirken liessen. Durch Controllversuche überzeugten wir uns, dass die Reaction in allen Fällen in ganz gleicher Weise verläuft. Auch bei diesem Verfahren trat bei den Nitroverbindungen das erwähnte stechend riechende Gas auf, das aber jetzt wegen der bequemeren Arbeitsweise weniger lästig wurde. Bei den Bromderivaten und den nicht substituirten Homologen des Anilins trat statt dessen ein starker Geruch nach Carbylamin auf; nur beim *o*-Toluidin entstand Blausäure, die durch Ueberführen in Berlinerblau deutlich und reichlich nachgewiesen werden konnte.

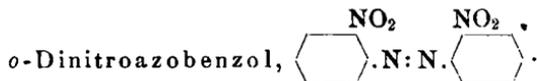
Bei den Nitroverbindungen führt folgende Methode, die in ähnlicher Weise bereits von Schmitt¹⁾ angewandt wurde, noch schneller zum Ziel, da sie reine Producte in fast quantitativer Ausbeute liefert: Die freie Base wird in Benzol gelöst und mit Hülfe eines Rührapparates etwa 1 Stunde lang mit überschüssiger Chlornatronlösung tüchtig durch einander gerührt. Das Ende der Reaction erkennt man durch Prüfung einer Probe der Benzollösung auf die Anwesenheit noch unveränderter Base durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Uebersättigen der salzsauren Lösung mit Lauge. Ob noch unterchlorigsaures Natrium im Ueberschuss vorhanden ist, erkennt man mit Lakmuspapier. Bringt man einen Tropfen der wässrigen Lösung darauf, so entsteht bei Anwesenheit von Chlornatron um den Tropfen herum durch Zersetzung des Farbstoffes ein weisser Ring. Nach beendeter Reaction braucht die Benzollösung nur concentrirt zu werden, um das Endproduct direct fast rein auskrystallisiren zu lassen.

Hat man nur in wässriger Lösung gearbeitet, so scheidet sich das Reactionsproduct zunächst in Flocken aus, die sich aber bald zu einem zähen Klumpen zusammenballen. Ist das Rohproduct sehr unrein, so löst man es am besten in Benzol und versetzt die Lösung mit Brom, wodurch ein grosser Theil der Verunreinigungen ausgefällt wird. Die mit Thierkohle gekochte und filtrirte Lösung wird eingedampft und der schmierige Rückstand auf eine gut aufsaugende Thon- oder Gyps-Platte gestrichen, die man je nach der Menge einen oder mehrere Tage unter einer Glasglocke in einer Benzolatmosphäre liegen lässt. Die harzartigen Verunreinigungen absorbiren gierig die Benzoldämpfe, werden dadurch flüssig und von der Platte aufgesaugt, während die gesuchte Verbindung als krystallinisches Pulver fast rein zurückbleibt und nur noch ein bis zwei Mal aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht.

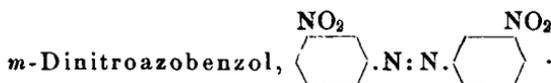
Hat man grössere Mengen des Rohproductes zu reinigen, verfährt man zweckmässig in anderer Weise. Man kocht dasselbe mit Alkohol, auf je 100 g etwa $\frac{1}{2}$ –1 L, auf und lässt erkalten. Die Alkohol-

¹⁾ Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. (2) 8, 2 und 18, 195.

menge reicht zur vollständigen Lösung bei Weitem nicht aus; die Harze lösen sich in heissem Alkohol leichter als die reine Verbindung, scheiden sich aber beim Erkalten ziemlich vollständig wieder aus. Die Trennung der Krystalle vom Harze erfolgt hauptsächlich auf mechanischem Wege, indem sich in dem heissen Alkohol nach dem Aufrühren oder Aufkochen die specifisch schwereren Krystalle rascher zu Boden setzen als die leichteren geschmolzenen Harztröpfchen, die sich mit dem beim Erkalten aus der Lösung wieder ausscheidenden Harz zusammen auf dem am Boden liegenden Krystallpulver als eine zähe Haut ablagern, die leicht abgehoben und entfernt werden kann. Etwa von der Harzmasse mechanisch eingeschlossene Krystalle kann man wiedergewinnen, wenn man sie einige Zeit in der oben beschriebenen Weise auf einem Thonteller in einer Benzolatmosphäre liegen lässt. Das Auskochen wiederholt man mit derselben Alkoholmenge mehrere Male, löst dann die schon ziemlich reine Verbindung in Benzol, kocht mit Thierkohle, filtrirt und lässt auskrystallisiren.



Strohgelbe verfilzte Nadelchen. Schmp. 194—195°. Hält gewisse, das Krystallisiren verhindernde Verunreinigungen hartnäckig fest, von denen man es durch Behandeln mit wenig Aceton befreien kann.



Krystallisirt aus Benzol oder Aether in mehreren Millimeter langen, flach säulenförmigen, rothen Krystallen, die meist zu kleinen Drusen vereinigt sind. Aus Alkohol erhält man orangefarbene Blättchen oder Nadelchen. Schmp. 150—151° (Werner und Stiasny 153°)¹⁾.

Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther, Eisessig u. s. w. Es lösen 100 Theile

	bei 15°	beim Siedepunkt der gesättigten Lösung
Alkohol	0.1 Th.	2.2 Th.
Aether	0.5 »	0.8 »
Benzol	3.8 »	36.4 »

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe leicht auf. Die Lösung zeigt eine geringe grünliche Fluorescenz. Beim Verdünnen mit Wasser fällt es unverändert wieder aus. Durch

¹⁾ Werner und Stiasny, diese Berichte 32, 3274.

Chromsäure wird es in essigsaurer Lösung in der Hitze leichter, in der Kälte schwerer angegriffen, in beiden Fällen aber vollständig verbrannt.

0.2088 g Sbst.: 38.0 ccm N (18°, 751 mm). — 0.2080 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₁₂H₈N₄O₄. Ber. C 52.94, H 2.94, N 20.58.
Gef. » 53.7, » 2.7, » 21.0.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man leicht salzsaures

m-Phenylendiamin,

das sich beim Erkalten der heissen Lösung in farblosen Kryställchen abscheidet.

0.1644 g Sbst.: 0.2582 g AgCl.

C₆H₈N₂.2HCl. Ber. Cl 39.16. Gef. Cl 38.8.

Beim Versetzen der concentrirten, salzsauren Lösung des Phenylendiamins mit Platinchlorid fällt das Platindoppelsalz als krystallinischer Niederschlag aus. Goldgelbe, glänzende, säulenförmige Kryställchen.

0.0774 g Sbst.: 0.0287 g Pt. — 0.1427 g Sbst.: 0.2275 g AgCl. — 0.2411 g Sbst.: 0.1272 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₆H₈N₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 37.63, Cl 41.09, C 13.91, H 1.95.
Gef. » 37.1, » 39.6, » 14.4, » 2.1.

p-Dinitroazobenzol, NO₂  .N:N.  NO₂.

Lange, dunkelrothe Nadeln. Schmp. 220° (Janovski 206°, Klinger und Zuurdeeg 216—220°, Werner und Stiasny 221—222°).

Es lösen 100 Theile

	bei 15°	beim Siedepunkt der gesättigten Lösung
Alkohol	0.2 Th.	0.6 Th.
Aether	0.3 »	0.3 »
Benzol	1.8 »	5.2 »

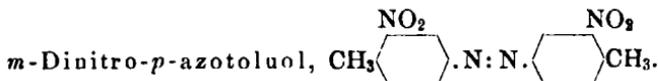
Theile *p*-Dinitroazobenzol.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert wieder aus.

0.1983 g Sbst.: 34.8 ccm N (13°, 749 mm). — 0.2271 g Sbst.: 0.4438 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.2286 g Sbst.: 0.4428 g CO₂.

C₁₂H₈N₄O₄. Ber. C 52.94, H 2.94, N 20.58.
Gef. » 52.8, 53.3, » 2.6, —, » 20.7.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es leicht in salzsaures *p*-Phenylendiamin über, das sich beim Erkalten in farblosen Blättchen abscheidet.

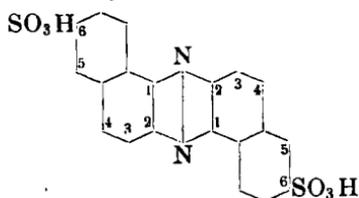


Krystallisirt aus Benzol in rothen Blättchen vom Schmp. 149°. 100 Theile Benzol lösen in der Kälte etwa 3 Theile, in der Siedehitze 30 Theile.

0.3741 g Sbst.: 60.05 ccm N (16.5°, 738 mm). — 0.6213 g Sbst.: 1.2817 g CO₂, 0.2228 g H₂O. — 0.5952 g Sbst.: 1.2164 g CO₂, 0.2214 g H₂O. — 0.4254 g Sbst.: 0.8732 g CO₂, 0.1560 g H₂O.

C₁₄H₁₂N₄O₄. Ber. C 55.94, H 4.03, N 18.70.
Gef. » 56.3, 55.8, 56.0, » 4.0, 4.2, 4.1, » 18.2.

a-1-2-Naphtazin-6-6'-disulfosäure,



Das Natriumsalz dieser Verbindung erhält man durch Versetzen einer Lösung von *β*-naphtylamin-6-sulfonsaurem Natrium mit unterchlorigsaurem Natrium als fein krystallinisches, hell grüngelbes Pulver, das sich in Wasser mit hellgelber Farbe löst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit der gleichen violetten Farbe, wie das *α-β*-Naphtazin selbst.

Die Sulfongruppen lassen sich weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Sdp. 180°), noch durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr abspalten. Wohl aber gelingt dies durch Erhitzen des Salzes mit Zinkstaub, wodurch man allerdings nur in schlechter Ausbeute *α-β*-Naphtazin vom Schmp. 278° erhält.

Freiburg i/Br., August 1900.