

vorhanden ist, desto genauer fällt die Bestimmung aus. Schon Thiokresol, welches ja ein methylsubstituirtes Thiophenol ist, giebt eine merkbar geringere Schärfe der Indication. Bei den aliphatischen Sulfhydraten ist die Indication undeutlich, und bei der Thioglykolsäure versagt die Titirung der SH-Gruppe gänzlich, und zwar nicht nur in wässriger, sondern auch in alkoholischer Lösung.

R.SH	ccm	$\frac{n}{10}$ -KOH ccm	R.SH gefunden g	Differenz von ber. Menge g
Thiophenol	10.00	20.97	0.2309	- 0.0002
	10.00	21.00	0.2313	+ 0.0002
	10.00	21.03	0.2316	+ 0.0005
	10.00	20.95	0.2307	- 0.0004
<i>p</i> -Thiokresol	20.00	18.32	0.2274	- 0.0008
	20.00	18.30	0.2272	- 0.0010
	20.00	18.41	0.2285	+ 0.0003
	20.00	18.50	0.2296	+ 0.0014
β -Thionaphthol	20.00	14.02	0.2245	- 0.0005
	20.00	14.10	0.2258	+ 0.0008
	25.00	17.51	0.2804	- 0.0009
	25.00	17.53	0.2807	- 0.0004

Thiacetsäure, die eine noch stärkere Säure als Essigsäure ist, giebt selbstverständlich scharfe Indication. Durch combinirte jodometrische und alkalimetrische Bestimmungen kann ein, wie es scheint, sich immer vorfindender Gehalt von Essigsäure bestimmt werden.

Stockholm, Technische Hochschule.

104. St. von Niementowski: Ueber *o*-Azo-acetanilid.

[Vorgelegt der Akad. d. Wissensch. in Kraków.]

(Eingegangen am 10. Februar 1906.)

R. Willstätter und A. Pfannenstiel beschrieben, wie ich in diesen Tagen bemerkt habe, im Jahrbuch des letzten Jahrganges dieser Berichte¹⁾ ein *o*-Azoacetanilid, welches durch Acetyliren des *o*-Azoanilins, eines von ihnen isolirten Oxydationsproductes des *o*-Phenylendiamins, dargestellt wurde. Dieses veranlasst mich zur Mittheilung einer anderen Bildungsweise des Körpers, welche von mir bereits im Jahre 1896 aufgefunden wurde. Ich war damals mit der Ausarbeitung

¹⁾ Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel, diese Berichte 38, 2351 [1905].

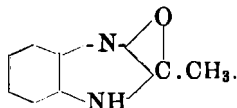
einer allgemeinen Methode zur Darstellung der Oxanhydroverbindungen beschäftigt und versuchte unter anderem, dieses Ziel beim *o*-Nitroacetanilid durch Anwendung verschiedener Reductionsmittel zu erreichen. Als das *o*-Nitroacetanilid in Eisessiglösung mit allmählich in kleinen Portionen zugesetztem Zinkstaub, unter heftigem Umrühren mittels Turbine und Vermeidung einer Temperaturerhöhung, reducirt wurde, resultirte in geringer Menge, neben anderen Producten, ein gut definirter, durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichneter Körper, welcher aus viel Alkohol in langen, orangegelben, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 270° krystallisirte.

0.213 g Sbst.: 0.5055 g CO₂, 0.117 g H₂O. — 0.105 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 740 mm).

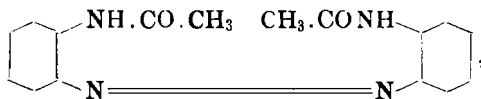
C₈H₈N₂O. Ber. C 64.86, H 5.41, N 18.92.

Gef. » 64.69, » 6.10, » 19.00.

Dieses Ergebniss der Analysen führte zur einfachsten Formel C₈H₈ON₂, welche einem β -Methyloxbenzimidazol entspricht,



Gegen eine solche Constitution sprach jedoch 1. die Farbe der Verbindung (die Oxanhydrobasen sind farblos), 2. der ziemlich hohe Schmelzpunkt, welcher sowohl mit den bedeutend niedrigeren Schmelzpunkten der damals bekannten, von Toluylendiaminen derivirenden Oxanhydrobasen, wie auch mit dem niedrigen Molekulargewicht eines Methyloxbenzimidazols unvereinbar war. Der erstere Umstand deutete im Gegentheil darauf hin, dass die empirische Formel der Verbindung zu verdoppeln und der Körper als ein acetylirtes *o,o*-Diamino-azobenzol,



aufzufassen sei. Da die ersten Versuche der Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes seiner Eisessiglösung an der geringen Löslichkeit des Körpers scheiterten, wurde auf dem Wege der Verseifung der Nachweis der Constitution versucht.

Als der Körper mit concentrirter Salzsäure bei 105° drei Stunden lang erhitzt wurde, entstand eine dunkel gelb gefärbte Lösung, aus welcher nicht mehr der ursprüngliche Körper, sondern eine Base isolirt werden konnte. Dieser Befund genügte bereits, um über die Constitution des Körpers zu entscheiden: eine Oxanhydrobase würde unter den angeführten Bedingungen eine Umwandlung nicht erlitten haben, der gefärbte Körper musste demnach die Formel eines acetylirten

Diaminoazobenzols besitzen: er war aus zwei Molekeln *o*-Nitroacetanilid durch Reduction der Nitrogruppen unter Bildung einer Azobindung entstanden.

Die Ausbeute an reinem Azoacetanilid war sehr wechselnd, von Reactionsbedingungen abhängig; sie betrug in günstigstem Falle 10 pCt. von der Quantität des angewandten Nitroacetanilids. Weitere Versuche haben gezeigt, dass dieser Körper auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht, jedoch war die Ausbeute in diesem Fall noch geringer und die Reinigung des Körpers bedeutend schwieriger.

Die Eigenschaften meiner Präparate stimmen mit den Angaben von Willstätter und Pfannenstiel überein. Nur bezüglich der Krystallform herrscht eine geringe Differenz, welche wahrscheinlich auf Anwendung verschiedener Lösungsmittel zurückzuführen ist: ich erhielt nämlich immer aus Alkohol lange Nadeln, während Willstätter und Pfannenstiel von Prismen sprechen, vermuthlich weil der Körper direct aus der Reactionsmasse aus Essigsäureanhydrid resp. aus Eisessig krystallisirte.

Das *o*-Azoacetanilid entstand bei meinen Versuchen als ein Nebenproduct und besass für mich kein weiteres Interesse; es wurde deswegen nicht weiter untersucht, und die Nachricht über seine Bildungsweise sollte im Zusammenhang mit der Beschreibung der Reducionsvorgänge verschiedener in *o*-Stellung nitrirter Acylamine gelegentlich publicirt werden. Auf dieses Thema hoffe ich, noch bald zurückzukommen; dann sollen auch die anderen Producte der Reaction näher beschrieben werden.

Lwów, 8. Februar 1906. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

105. W. Meigen und E. Nottebohm:

Ueber die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf primäre aromatische Amine.

(Eingegangen am 14. Februar 1906.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Normann¹⁾ gezeigt, dass man bei der Oxydation im Kern substituirtter Aniline mit unterchlorigsauren Salzen Azoverbindungen erhält, während β -Naphthylamin und 2.6-Naphthylaminsulfosäure unter den gleichen Bedingungen Azine liefern, α -Naphthylamin und seine Sulfosäuren aber überhaupt keine fassbaren Verbindungen geben. Unsere Untersuchungen mit einigen weiteren Aminen, insbesondere mit Amido-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2711 [1900].