

0.1437 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.4021 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Ber. C 76.5, H 5.7.

Gef. » 76.3, » 5.9.

Das Dimethylanilin-*o*-kresol-phthalein zeigt analoges Verhalten, wie das entsprechende, oben beschriebene Phenolderivat, schmilzt aus Benzol bei 110–112° und krystallisiert in farblosen Blättchen.

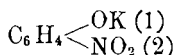
0.2542 g Sbst. (exsiccator trocken): 8.2 ccm N (20°, 742 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Ber. N 3.2. Gef. N 3.6.

#### 434. A. Bacovescu: Über die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Anilin<sup>1)</sup>.

[Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Bukarester Universität.]  
(Eingegangen am 26. Juni 1909.)

Wohl<sup>2)</sup> hat zuerst beobachtet, daß beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Kaliumhydroxyd auf 60° Orthonitrophenolkalium



in einer Ausbeute von etwa 60% entsteht.

Wohl und Aue<sup>3)</sup> haben später bei Anwendung dieses Verfahrens aus einem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol als Haupt-

bestandteil Azoxybenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N  $\begin{matrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{matrix}$  N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, erhalten.

Beide Reaktionen vollziehen sich bei Luftabschluß.

Kürzlich habe ich bemerkt, daß farbloses, frisch destilliertes Anilin, mit gepulvertem Kaliumhydroxyd innig vermischt, sich schwach erwärmt und infolge der eingetretenen Reaktion sich braunrosa färbt.

Durch wiederholte Versuche habe ich festgestellt, daß das Maximum der Reaktion dann stattfindet, wenn man auf 1 Tl. Anilin 12 Tle. Ätzkali nimmt; in diesem Falle beträgt die Ausbeute etwas mehr als 80% von der angewandten Anilinnmenge.

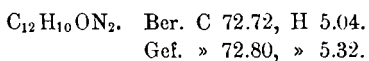
10 g farbloses, frisch destilliertes Anilin wurden innig mit 120 g Ätzkali, in kleinen Anteilen von ca. 10 g zugesetzt, vermischt; die braunrosa Mischung wurde 3 Stunden sich selbst überlassen, sodann mit Wasser behandelt und mit Äther ausgezogen.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in der »Societatea de Stiinte« zu Bukarest, am 11. Mai 1909.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 3486 [1899]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 2442 [1901].

Der abgehobene Äther, mit Salzsäure ausgeschüttelt, gab an diese ca. 1.5 g nicht in Reaktion getretenes Anilin ab. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand, mit Wasserdämpfen überdestilliert, ergab in einer Ausbeute von 3.5 g einen rötlich-gelben, an den Wandungen des Kühlers krystallisierenden Körper vom Schmp. 68°, der als Azobenzol identifiziert wurde. In dem Kolben hinterbleiben braune Rückstände, welche den Beginn von Farbstoff-Bildung andeuten. Sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber in Alkohol und Äther mit gelbbrauner Farbe, und auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure entsteht eine schwache rotviolette Färbung. Die nach dem Ausäthern hinterbliebene, alkalische, gelbbraune Flüssigkeit trübt sich beim Ansäuern mit Salzsäure, und es fallen flockenförmig ca. 0.20 g einer gelblichen, krystallisierten Substanz aus, die Phenol-Charakter besitzt. Nach dem Filtrieren oder der Extraktion mittels Äther erhält man diese Substanz durch Krystallisieren aus verdünnter Essigsäure in reinem Zustande in nadelförmigen, roten Krystallen, die bei 82—83° schmelzen.

Diese phenolartige Substanz wurde als *o*-Oxy-azobenzol, (2)  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  erkannt; sie ist ein Isomeres des Azoxybenzols und wurde zuerst von Bamberger<sup>1)</sup> neben anderen Isomeren durch Erhitzen von 105 g Nitrosobenzol mit 9 g NaOH und 220 g Wasser während 40 Stunden im geschlossenen Rohre bei 100° dargestellt. Später hat Bamberger<sup>2)</sup> dieselbe Verbindung erhalten durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf *o*-Oxy-azoxybenzol.



Kaliumhydroxyd wirkt auch direkt auf Azobenzol ein. 5 g Azobenzol wurden mit 50 g gepulvertem Ätzkali innig gemischt und 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde hierauf mit Wasser aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben Spuren von *o*-Oxyazobenzol, welches, umkrystallisiert, bei 82—83° schmolz.

Ebenso wirkt auch Kaliumhydroxyd auf Hydrazobenzol ein und verwandelt es in Azobenzol.

3 g frisch umkrystallisiertes, völlig trocknes und farbloses, bei 126° schmelzendes Hydrazobenzol wurden mit 50 g gepulvertem Ätzkali gemischt. Schon während des Mischens beider Körper bemerkt man eine Gelbfärbung der Reaktionsmasse. Erwärmt man einige Stunden auf dem Wasserbade, so schreitet die Reaktion fort, und der größte Teil des Hydrazobenzols geht in Azobenzol über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1950 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1618 [1902].

Auch hier konnte ich, ebenso wie im ersten Falle, geringe Spuren von *o*-Oxyazobenzol isolieren.

Azobenzol ist auch dargestellt worden durch Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf Anilin von Glaser<sup>1)</sup>, oder durch Oxydation von Anilin mittels Hypochlorit in alkalischer Lösung und Ozon nach Schmitt und Otto<sup>2)</sup>.

Haber und Schmitt<sup>3)</sup> haben es auch dargestellt durch Destillation von Bleioxyd mit Anilin und durch Oxydation von Hydrazobenzol in alkalischer Lösung mit Nitrobenzol.

Aller Wahrscheinlichkeit nach findet auch in meinem Falle eine Oxydation statt, bei der die atmosphärische Luft das Oxydatiousagens abgibt und das Ätzkali nur die Reaktion begünstigt.

Was aber die Bildung der Phenolfunktion in dem Derivate *o*-Oxyazobenzol anbelangt, so glaube ich, daß diese ebenso wie bei der Bildung des *o*-Nitrophenols aus Nitrobenzol, durch direkte Einwirkung von Ätzkali auf Azobenzol ohne Mitwirkung der atmosphärischen Luft erfolgt.

### 435. H. Apitzsch und C. Kelber: Über Sulfide aus $\alpha, \alpha_1$ -Disulphydryl-thio- $\gamma$ -pyron- $\beta, \beta_1$ -dicarbonsäureester.

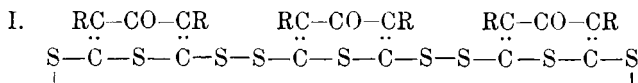
(VI. Mitteilung über Thio- $\gamma$ -pyronderivate.)

[Aus dem Pharm.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Juli 1909.)

#### I. Trimolekulares Sulfid, $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{S}_9$ .

Bei der Oxydation des  $\alpha, \alpha_1$ -Dithiol-thio- $\gamma$ -pyrondicarbonsäureesters<sup>1)</sup> entsteht unter geeigneten Bedingungen<sup>2)</sup> ein trimolekulares Sulfid. Die Frage, ob diesem die Zusammensetzung  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{S}_9$  und die ringförmige Konstitution<sup>6)</sup> (I)



oder die Formel  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_{15}\text{S}_9$  mit zwei Sulphydrylen zukommt, konnte die Analyse allein nicht entscheiden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **142**, 364.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [7] **13**, 139.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Phys. Chem. **32**, 280.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 4031 [1908].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **41**, 4028 [1908].

<sup>6)</sup> R =  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ .