

Chlordioxyd angegriffener Membran-Bestandteil 14.8, entsprechend 57% des zu 26%⁴⁷⁾ in der ursprünglichen Zellmembran angenommenen von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteils.

Skelettsubstanz: Hg 9.0 (Feuchtigkeit 8.49, Asche 3.89). Auf lufttrocknen Hanf bezogen: Hg 7.9, entsprechend 15.7% der wasser- und asche-freien Skelettsubstanz. Pentosan-Gehalt der wasser- und asche-freien, 3-mal mit 5-proz. Natronlauge behandelten Cellulose 6.6 (Asche der wasserfreien Cellulose 0.59).

H₁: Galacturonsäure-lacton 38.4, Pentosan⁴⁶⁾ 18.6, Galaktose 43.1.

H₂: Glucuronsäure-lacton 11.9, Pentosan⁴⁶⁾ 80.5, Glucose 11.5, Galaktose 5.9.

Die ausführlichen Analysen-Ergebnisse finden sich in der Dissertation des Hrn. Ludwig Sperling, Berlin 1924.

256. D. Vorländer und Karl Kunze: Eine grüne Form des p, p'-Dioxy-azobenzols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. April 1925.)

Das aus *p*-Nitro-phenol oder *p*-Amino-phenol dargestellte *p, p'*-Dioxy-azobenzol¹⁾ bildet nach Untersuchungen von Willstätter und Benz²⁾ mehrere bräunlich-rote oder gelb-bräunliche Formen und auch eine grüne Form, die beim Erhitzen des braunen Oxyazokörpers auf 130° oder bei der Addenden-Dissoziation des Ammoniumsalzes entsteht. Beim Vergleich des Dioxy-azobenzols mit den Dioxy-benzal-ketonen³⁾ vermißten wir eine grüne, aus der Dissoziation der Hydrohaloide zu erwartende, unbeständige Form. Durch Zerlegung der Säure-Addukte mit Wasser bei Zimmertemperatur kamen wir nicht zum Ziel. Trägt man aber das blau-schwarze Monohydrochlorid (bzw. Hydrobromid) in Eiswasser oder besser in auf -10° bis -15° abgekühlte Kochsalz- bzw. Natriumacetat-Lösung ein, so erhält man eine neue, dunkelgrau- bzw. oliv-grüne Form des Dioxy-azobenzols oder auch Mischformen dieser grünen mit der gelben wasserhaltigen Form. Dieses grüne Dioxy-azobenzol ist nach dem Auswaschen mit Eiswasser oder mit essigsaurer Natriumacetat-Lösung (-15°) chlorfrei, färbt sich beim Trocknen oder Aufbewahren grünlich-gelb und verwandelt sich oberhalb 0° nach wenigen Minuten, bei Zimmertemperatur sehr rasch vollständig in die gewöhnliche bräunlichgelbe, krystallwasserhaltige Form. Licht, Luft und Feuchtigkeit waren bei der Verwandlung anscheinend ohne wesentlichen Einfluß. Von welcher der verschiedenen braunen Formen des Dioxy-azobenzols das stahlblaue Hydrochlorid stammte, ob dieses aus der Lösung in Eisessig, Chloroform oder absol. Alkohol frisch gefällt, oder ob es getrocknet 3 Tage aufbewahrt war, ist nicht immer gleichgültig; doch eignet sich das aus absol. Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff gefällte Hydrochlorid am besten für den Versuch. Ebenso wie die grünen Formen der *p*-Bis-oxybenzal-Ringketone gibt das grüne Dioxy-azobenzol mit Alkalien und mit organischen Lösungsmitteln

⁴⁷⁾ ermittelt aus dem Inkrusten-Gehalt 39.31, vermindert um H₁ 13.3.

¹⁾ Weselsky und Benedikt, A. **196**, 340 [1879]; Vorländer, A. **320**, 122; Bigiavi, C. **1923**, III 912.

²⁾ B. **39**, 3492 [1906], **40**, 1578 [1907].

³⁾ B. **58**, 131 [1925].

(Aceton, Äther, Essigester, Eisessig u. a. bei -10°) gelbe Lösungen; auch mit Essigsäure-anhydrid bildet sich eine gelbe Lösung. Das Hydrochlorid selbst ist in kaltem Alkohol unter Addenden-Dissoziation sogleich mit gelber Farbe löslich. Reine konz. Schwefelsäure löst das grüne wie das gelbe Dioxy-azobenzol mit rotbrauner Farbe auf, die allmählich in Gelbbraun übergeht. Verreibt man das gepulverte gelbe Dioxy-azobenzol mit konz. Schwefelsäure und trägt das Gemisch in Eiswasser ein, so entsteht nicht die grüne, sondern die gelbbraune Form, die bei $206-208^{\circ}$ unt. Zers. schmilzt (nicht krystallinisch-flüssig).

Die Parallele mit den Bis-oxybenzal-ketonen erstreckt sich ferner in der Richtung, daß zur Bildung der grünen Form nur die Dioxyazo-Verbindung befähigt ist, während die einer- oder beiderseits alkylierten und acylierten Derivate unter den oben beschriebenen Bedingungen bisher keine grünen Formen lieferten⁴⁾. Die beiden Hydroxylgruppen des Azokörpers geben wie die der Ketone leicht Dinatrium- (bzw. Diammonium-) Salz ohne hervortretende Neigung zur Bildung eines Mononatriumsalzes. Die Alkyl- und Acylderivate sind alle mehr oder weniger krystallinisch flüssig veranlagt.

Monohydrochlorid, mit trockenem HCl aus der Lösung von je 0.4 g Dioxy-azobenzol in 4 ccm absol. Alkohol oder 8 ccm Eisessig oder 6 ccm Chloroform bei 0° gefällt, bildet kleine dunkelblau-violette Krystalle; mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet; nimmt beim Überleiten von trockenem HCl bei -15° kein zweites HCl-Mol. auf.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$, HCl. Ber. HCl 14.6. Gef. HCl bei -15° : 14.8, 14.6, 15.3; bei 0° : 14.8, 15.2; bei $+18-21^{\circ}$: 15.0; 15.0.

Dinatriumsalz aus der Lösung des Oxyazokörpers in wasserfreiem Äther mit Natrium-Methyl- oder -Äthylalkoholat-Lösung; dunkelgelbes Krystallpulver.

$C_{12}H_8O_2N_2Na_2$. Ber. Na 17.8. Gef. Na 17.1.

Diammoniumsalz aus ätherischer Lösung mit trockenem Ammoniakgas; dunkelgelber Niederschlag.

$C_{12}H_8O_2N_2(NH_4)_2$. Ber. NH_3 13.7. Gef. NH_3 12.2;

nach eintägigem Stehen im Exsiccator: Gef. 11.0.

Bei der Einwirkung von sehr wenig Chlor oder Brom auf das in Eisessig gelöste *p*-Dioxy-azobenzol⁵⁾ bilden sich dunkelrote Hydrohaloide, aus denen durch Zerlegung mit Wasser grüne, bei Zimmertemperatur und sogar gegen kochendes Wasser sehr beständige, halogen-freie, chinhydrin-artige Produkte hervorgehen, die mit der oben beschriebenen grünen Form nicht identisch sind.

⁴⁾ vergl. B. 58, 133 ff. [1925]. Unter den α -ungesättigten Ketonen ist das *p'*-Oxybenzal-*p*-oxyacetophenon, dessen Monohydrochlorid rot (nicht blauschwarz, wie versehentlich angegeben war) aussieht, unfähig zur Bildung einer grünen Modifikation trotz der beiden *p*-Oxygruppen; hier fehlt die zweite α -C:C-Bindung.

⁵⁾ B. 17, 274 [1884].