Molekülen Mercaptan geliefert werden, so dass dieses nicht, wie wir erwartet hatten, in Thioaldehyd, sondern in Aethylbisulfid übergeführt wird. Der ganze Vorgang lässt sich bei der Diazosalicylsäure durch folgende Reaktionsgleichung ausdrücken:

Wir beabsichtigen nun weiter, Aethylbisulfid auf Diazosalicylsäure wirken zu lassen, denn wir halten es nicht für unwahrscheinlich, dass auch hier eine Einwirkung stattfindet, in der Weise, dass zwei Wasserstoffatome aus dem Aethylbisulfidmolekül austreten und die beiden Stickstoffatome der Diazosalicylsäure ersetzen. Das Aethylbisulfid müsste sich aber dann in zwei Moleküle Thioaldehyd auflösen:

Dresden, Laboratorium des Polytechnikums.

Ueber eine Darstellungsmethode des Azobenzols aus Anilin;

von

R. Schmitt.

Als ich die Beobachtung gemacht hatte (dies. Journ. [2] 8, 2), dass bei der Einwirkung einer Chlorkalksolution auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Paramidophenol dieses in ein Dichlorazophenol umgewandelt wird, und dass die Reaction in vollständig quantitativer Weise verlief, so glaubte ich eine allgemeine Methode zur Ueberführung der aromatischen Amine und die betreffenden Azoverbindungen

gefunden zu haben; allein die Versuche, die ich in dieser Richtung mit dem isomeren Orthoamidophenol, sowie mit dem Anilin anstellte, überzeugten mich, dass dies nicht der Fall, denn aus der wässrigen Lösung des salzsauren Orthoamidophenols scheidet sich beim Zutropfen der Chlorkalksolution sofort ein brauner amorpher Körper ab und es bildet sich keine Spur eines Azophenols. — Das Verhalten der beiden isomeren Amidophenole gegen Chlorkalksolution ist so verschieden und charakteristisch, dass man sie selbst in kleinsten Mengen durch diese Reaction unterscheiden kann. Geringe Mengen der salzsauren P-Amidophenollösung werden durch einen Tropfen einer Chlorkalksolution blau gefärbt, bei Zusatz eines weiteren Tropfens aber scheidet sich unter Entfärbung der Lösung das Dichlorazophenol in langen weissen Nadeln aus; dieselbe Quantität der O-Amidophenollösung in gleicher Weise behandelt färbt sich auch blau, aber sofort bräunt sich die Flüssigkeit und es fallen braune amorphe Flocken aus. — Auch die salzsaure Anilinslösung konnte nicht durch Behandlung mit Chlorkalksolution in Azobenzol übergeführt werden. Es tritt bei der Reaction zunächst die bekannte violette Färbung der Flüssigkeit auf, dann aber Zersetzungsprodukte, in denen ich kein Azobenzol nachzuweisen im Stande war.

Neuerdings ist mir aber die Ueberführung des Anilins in Azobenzol mittelst Chlorkalk gelungen, und zwar, indem ich Anilin, mit dem vierfachen Volumen Chloroform verdünnt, direct auf Chlorkalk einwirken liess. Die Verdünnung mit Chloroform ist absolut nothwendig und die Bedingung, von welcher das Gelingen der Operation abhängt, weil bei der directen Einwirkung des reinen Anilins auf Chlorkalk eine solche Erhitzung der Masse eintritt, dass das Anilin sich entzündet und die Reaction unter Explosion vor sich geht; die Zumischung des Chloroforms bewirkt aber, dass die Reactionstemperatur sich nur bis zum Siedepunkte des Chloroforms steigern kann. — Am besten nimmt man die Einwirkung in einer kupfernen Retorte mit vorgelegtem Kühler vor. Die Chlorkalkmenge

wurde so gewählt, dass auf 4 Atome wirksames Chlor in derselben 2 Mol. Anilin kamen. Der Chlorkalk wird am besten mit der Hälfte des Chloroforms zu einem dünnen Brei angerührt und dieser dann in der Retorte mit dem Anilin, welches vorher mit dem übrigen Chloroform verdünnt war, durch Umschütteln gemischt. Diese Operation muss möglichst rasch geschehen, und dann sofort die Verbindung mit dem Kühler hergestellt werden, da sich nach ganz kurzer Zeit die Masse bis zum Siedepunkt des Chloroforms erhitzt. Das Chloroform destillirt, sobald man nicht mehr als 100 Ccm. Anilin auf einmal nimmt, ruhig und fast vollständig über; bei grösserer Menge von Anilin nimmt hingegen die Destillation einen sehr stürmischen Charakter an. Um alles Chloroform überzutreiben, habe ich, nachdem die Destillation durch die Reactionswärme beendet war, die Retorte noch in einem Wasserbad erhitzt. Der Rückstand in der Retorte ist eine braunrothe, stark nach Azobenzol riechende Masse, die keine Spur von unzersetztem Chlorkalk mehr enthält. Die Reindarstellung des Azobenzols gelingt sehr leicht, indem man den Retorteninhalt mit viel Wasser übergiesst und unter öfterer Ergänzung desselben zum Sieden erhitzt; das Azobenzol geht dann mit den Wasserdämpfen über und setzt sich in dem Kühler fest. Die Reinheit desselben wurde durch den Schmelzpunkt, Siedepunkt und durch die Analyse bestätigt.

Der Process verläuft aber keineswegs in so glatter Weise, wie die Ueberführung des Paramidophenols in Dichlorazophenol, kaum $\frac{1}{3}$ des Anilins wird in Azobenzol umgewandelt, $\frac{2}{3}$ gehen in einen braunschwarzen, amorphen Körper über, der mit den Chlorkalkrückständen, nachdem das Azobenzol vermittelst Wasserdampf abgetrieben ist, gemengt in der Retorte zurückbleibt. Da derselbe sich in verdünnter Salzsäure und Wasser kaum löst, so lässt er sich von dem Chlorcalcium und Kalkhydrat leicht trennen. Getrocknet bildet dieses Umsetzungsprodukt ein schwarzes Harz, welches auf seinem muschligen Bruch Metallglanz zeigt, es löst sich in Alkohol, besonders leicht, wenn

derselbe salzsäurehaltig ist, mit prachtvoll, tief violetter Farbe; beim Eindampfen der Lösung scheidet sich der Körper wieder als amorphe Masse ab. Ueber seine Zusammensetzung habe ich durch die Analysen noch keinen vollständigen Aufschluss erlangt, eben so wenig über seine Entstehung, ob es nämlich ein primäres Produkt aus dem Anilin ist, welches zugleich mit dem Azobenzol gebildet wird, oder ob der Farbstoff secundär aus dem Azobenzol durch weitere Einwirkung von Chlorkalk auf dieses entsteht.

Glaser (s. Zeitschrift für Chemie 1866, S. 308) hat schon vor längerer Zeit das Azobenzol durch Oxydation vermittelt übermangansauren Kaliums aus dem Anilin dargestellt, trotzdem hat diese Reaction des Chlorkalks auf Anilin, wie ich glaube, doch einiges Interesse. Dieselbe spielt sich in so ausserordentlich kurzer Zeit ab, dass die Darstellung des Azobenzols auf diese Weise sich zu einem Vorlesungsversuch eignet. Dann habe ich weiter festgestellt, dass durch diese Reaction es sehr leicht gelingt, das Paratoluidin in das betreffende Azotoluol überzuführen, sobald man den Process in gleicher Weise wie beim Anilin leitet. Die Ausbeute ist eine bessere, da viel weniger Nebenprodukte auftreten als bei dem Anilin, so dass es sich empfiehlt, das P-Azotoluol auf diese Weise darzustellen. Vielleicht gelingt es, auch noch andere aromatische Amine durch diese Reaction in Azoverbindungen überzuführen.

Dresden, Laboratorium des Polytechnikums.

Ueber Azoxy-Azo- und Hydrazo-Phenetole;

von

R. Schmitt und Richard Möhlau.

Schon im Jahre 1874 theilte der Eine von uns bei Gelegenheit der Publication seiner Arbeit über Bichlor-