Ueber Veränderungen von Azokörpern durch Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung;

von *P. Jacobson*.

(Eingelaufen am 6. Mai 1909).

Aus älteren Beobachtungen von Zinin¹⁾, Werigo²⁾ und Schmitt³⁾ ist bereits bekannt, dass Halogenwasserstoffsäuren auf Azobenzol bei höherer Temperatur zugleich reducirend und halogenirend einwirken können. So erhielten Schmitt und Siepermann aus Azobenzol durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130° Benzidin, Anilin und p-Chloranilin neben anderen, nicht aufgeklärten Producten. Während also der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs eine Reduction des Azobenzols zu Hydrazobenzol — das natürlich im sauren Medium alsbald zu Benzidin umgelagert wird — und weiter zu Anilin bewirkt, wird letzteres gleichzeitig durch das Chlor im Kern substituiert. Aehnliche Processe verfolgten Wallach und Kölliker⁴⁾ beim Aminoazobenzol und anderen Azokörpern.

Wie ich schon vor längerer Zeit mittheilte⁵⁾, habe ich in Gemeinschaft mit den Herren A. Steinbrenck und C. Bartsch gefunden⁶⁾, dass eine solche Veränderung

¹⁾ Zinin, Diese Annalen 137, 376 (1866).

²⁾ Werigo, Diese Annalen 165, 202 (1873).

³⁾ Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. [2] 19, 314 (1879).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 395 (1884).

⁵⁾ Jacobson, Verhandlungen der Braunschweiger Naturforscher-Versammlung 1897, II, 1. Hälfte, S. 94. — Chem. Centralbl. 1898, II, 36.

⁶⁾ Vergl. die Dissertationen von Steinbrenck (Heidelberg 1896) „Ueber die Monocarbonsäuren des Azobenzols etc.“ und von

aromatischer Azokörper durch Chlorwasserstoff besonders leicht in methylalkoholischer Lösung eintritt.⁷⁾ So erzielt man eine vollständige Veränderung des Azobenzols, wenn man dessen methylalkoholische Lösung mit Salzsäuregas nur in der Kälte sättigt und nach einigem Stehen die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Unter den Producten der Reaction befindet sich neben grösseren Mengen von Benzidin, Anilin und p-Chloranilin in geringerer, aber immerhin nicht unbeträchtlicher Menge (ca. 7—8 pC.) ein gechlortes Amin $C_{12}H_8Cl_4N_2$. Es hat sich herausgestellt, dass diese Verbindung ein Tetrachlorderivat des dem Hydrazobenzol entsprechenden p-Semidins — also des p-Aminodiphenylamins — ist, dem eine der beiden folgenden Formeln:

zukunft kommen muss. Denn durch Oxydation entsteht daraus ein tetrachlorirtes Chinonphenylimid, das durch Schwefelsäure glatt in p-Chloranilin und Trichlorchinon gespalten wird:

Diese Reactionsfolge lässt keinen Zweifel darüber, dass sich die vier Chloratome auf die beiden Benzolkerne im Verhältniss 1:3 vertheilen, und bestimmt deren Stellung innerhalb der Benzolkerne so weit, dass nur zwischen den beiden obigen Formeln die Wahl übrig bleibt.

Unter ihnen wird man — auf Grund bekannter

Bartsch (Heidelberg 1897) „Ueber Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung von Azokörpern.“

⁷⁾ Später hat Tichwinsky (Chem. Centralbl. 1903, II, 1271) die Leichtveränderlichkeit des Azobenzols durch Halogenwasserstoff in Eisessig-Lösung constatirt.

Substitutionsregeln — der ersten den Vorzug geben, wenn man sich der weiter unten gegebenen Interpretation anschliesst, wonach der Körper in letzter Phase durch Chlorirung des 4'-Chlor-4-aminodiphenylamins entsteht. Eine fernere Stütze für diese Auswahl bietet sich in dem ebenfalls weiter unten mitgetheilten Befund, dass der gleiche Körper aus o-Methylazobenzol unter Verdrängung des Methyls entsteht (S. 312). Demnach wird im Folgenden nur die erste Formel berücksichtigt, die Verbindung also als 2,3,5,4'-Tetrachlor-4-aminodiphenylamin aufgefasst.

Die Versuche, die zum grossen Theil noch im Heidelberger Universitätslaboratorium 1895—1896 ausgeführt waren, habe ich später mit Herrn Dr. A. Loeb, dem ich für seine geschickte Hülfe bestens danke, im ersten Berliner Chemischen Universitätslaboratorium weiter ausgedehnt. Sind sie auch schon seit mehreren Jahren abgeschlossen, so finde ich doch erst jetzt Zeit, sie für die Veröffentlichung zusammenzufassen.

Im *ersten Abschnitt* des experimentellen Theils schildere ich die Reaction von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung auf *Azobenzol selbst*. Ihr Ergebniss ist oben bereits summarisch zusammengefasst. Ausser der Leichtigkeit, mit der die Reaction eintritt, musste besonders die Entstehung eines *Tetrachlor-p-aminodiphenylamins* das Interesse fesseln, da doch eine Parasemidinumlagerung beim unsubstituirten Hydrazobenzol bisher nicht beobachtet ist.

Man konnte zunächst daran denken, dass durch die Wahl von *Alkohol* als Lösungsmittel die Umlagerung des Hydrazobenzols einen anderen Verlauf erhält, als unter den gewöhnlichen Arbeitsbedingungen (wässrige Lösung); haben doch Nölting und A. Meyer⁸⁾ beim Arbeiten mit Benzollösung Orthosemidinumlagerung in geringem Betrage neben der Bildung von Benzidin und Diphenylin beobachtet. Ueber die Umlagerung in *alkoholischer* Lösung

⁸⁾ Nölting u. A. Meyer, Chem.-Ztg. 18, 1095 (1894).

hat nun in neuerer Zeit van Loon⁹⁾ Versuche veröffentlicht; wenn auch unter allen Umständen Benzidin als Hauptproduct entstand, so fand er doch, dass die „Diphenylinbildung“ in alkoholischer Lösung etwas grössere Beträge, als in wässriger, erreicht. Als „Diphenylin“ betrachtete er alles, was nicht als Benzidinsulfat gefällt wurde¹⁰⁾; es war also nicht unmöglich, dass in diesem Nebenproduct auch Ortho- bzw. Parasemidin enthalten ist. Ich habe daher mit Herrn Dr. Jost neuerdings noch besondere Versuche über die Umlagerung von Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung angestellt, ohne aber hierbei die geringsten Anzeichen für Semidinbildung finden zu können.

Eine Lösung von 10 g Hydrazobenzol in 150 g Methylalkohol wurde unter Kühlung eingegossen in ein Gemisch von 10 g conc. Schwefelsäure und 100 g Methylalkohol. Nach 24 stündigem Stehen filtrirte man von dem Niederschlage (12 g) ab, der sich als schwefelsaures *Benzidin* erwies. Das Filtrat wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, dann zum Vertreiben des Methylalkohols mit Wasserdampf destillirt und darauf alkalisch gemacht. Als nun nochmals Wasserdampf hindurchgeleitet wurde, ging nur eine Spur (ca. 0,1 g) flüchtiger Basen über; durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit gewann man aber 1,3 g einer öligen, nicht mit Wasserdampf flüchtigen Basenfraction. Diese Fraction zeigte weder Anzeichen für die Gegenwart eines Orthosemidins noch eines Parasemidins. Denn ihre salzsaure Lösung gab mit Natriumnitritlösung unter vorübergehender Dunkelfärbung eine *klare* Lösung; ihre ätherische Lösung lieferte nach dem Schütteln mit Bleisuperoxyd, Abdunsten und Aufnehmen des Rückstandes in Eisessig eine *schmutzigbräunliche* Lösung, ohne das Auftreten einer blauen bzw. blaugrünen Färbung.¹¹⁾ Durch Combination mit Salicylaldehyd (1,5 g in 20 ccm Methylalkohol) konnte jene Fraction leicht als ein Gemisch von *Diphenylin* mit wenig *Benzidin* charakterisirt werden. Wir erhielten direct 2,1 g gelbes krystallinisches Condensationsproduct, aus der Mutterlauge noch 0,1 g, bei weiterem Einengen öliges Product; das rohe krystallinische Product schmolz bei 135° und erhöhte seinen Schmelzpunkt bei viermaligem Auskochen mit je ca. 40 ccm Methyl-

⁹⁾ van Loon, Rec. trav. chim. **23**, 62 (1904); vergl. besonders S. 70—74, 82.

¹⁰⁾ loc. cit., S. 84.

¹¹⁾ Vergl. dazu Heucke, Diese Annalen **255**, 193—194 (1889).

alkohol, worauf schliesslich noch 0,15 g zurückblieben, auf 148 bis 155°. Aus den sämtlichen vier methylalkoholischen Auszügen schied sich das Bis-o-oxybenzalderivat des Diphenylins¹²⁾ in schönen gelben Krystallen vom Schmelzp. 151° ab, während der kleine Rückstand durch Umkrystallisiren aus Chloroform geringe Mengen des Bis-o-oxybenzalderivats vom Benzidin¹³⁾ (Schmelzp. 261°) ergab. Für beide Präparate wurde durch Mischschmelzpunktproben die Identität mit Vergleichspräparaten festgestellt.

Hiernach darf dem Lösungsmittel der Eintritt der Parasemidinumlagerung nicht zugeschrieben werden. In zweiter Linie war nun daran zu denken, dass jenes chlorirte Parasemidin nicht aus dem *einfachen Hydrazobenzol* direct durch Umlagerung und Chlorirung gebildet wird, sondern dass — etwa dem folgenden Schema:

gemäss — aus Azobenzol und Chlorwasserstoff zunächst *p*-Chlorhydrazobenzol entsteht, welches dann zum entsprechenden Parasemidin umgelagert:

und nunmehr chlorirt wird. Ein Reactionsverlauf, wie er hier für die erste Phase angenommen wird, — Anlagerung von HCl an die Azogruppe und darauf folgende Wanderung von Chlor in den Benzolkern — ist für *fett-aromatische Azokörper* schon mehrfach vorausgesetzt und bezüglich der Natur des Endproductes nachgewiesen worden.¹⁴⁾ Bamberger¹⁵⁾ hat ihn auch schon für den vorliegenden Fall auf Grund meiner vorläufigen Mittheilung in Betracht gezogen.

War die Annahme, dass der Bildung jenes chlorirten

¹²⁾ Vergl. Jacobson u. Loeb, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4090 (1903).

¹³⁾ Schiff u. Vanni, Diese Annalen **258**, 374 (1890).

¹⁴⁾ Hantzsch u. Singer, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 319 (1897). — Bamberger, ebenda **35**, 59 (1902). — Busch u. Brandt, ebenda **39**, 1395 (1906).

¹⁵⁾ Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 62 Anm. (1902).

Parasemidins die Entstehung von p-Chlorhydrazobenzol vorausgeht, richtig, so durfte erwartet werden, dass man das gleiche Product — und voraussichtlich in grösserer Menge — erhalten würde, wenn man *p*-Chlorazobenzol mit Chlorwasserstoff in Alkohol behandelt, da dieses direct durch die reducirende Wirkung des Chlorwasserstoffs p-Chlorhydrazobenzol liefern würde, das dann umgelagert und chlorirt werden könnte. Die Versuche, die durch diese Erwägung an die Hand gegeben wurden, sind im *zweiten Abschnitt* dieser Abhandlung mitgetheilt. In der That ergab die Reaction beim p-Chlorazobenzol das gleiche chlorirte Parasemidin wie beim Azobenzol, aber in etwa drei Mal so grosser Menge (ca. 22—25 pC.), daneben reichliche Mengen von Anilin und p-Chloranilin.

Dadurch gewinnt jene Annahme zwar eine starke Stütze. Aber auffällig musste erscheinen, dass aus dem p-Chlorhydrazobenzol durch Umlagerung und Chlorirung gerade ein Parasemidinderivat in erheblichem Betrage entsteht, während ich doch mit Strübe gezeigt habe¹⁶⁾, dass bei der Umlagerung dieses Körpers in salzsaurer alkoholischer Zinnchlorürlösung als Hauptproduct das Chlordiaminodiphenyl, daneben noch in ziemlich beträchtlicher Menge das entsprechende Orthosemidin, aber nur in äusserst geringem, die Isolirung kaum zulassenden Betrage das Parasemidin auftritt. Warum nun bevorzugt die Isomerisirung bei der „*chlorirenden Umlagerung*“ gerade jene Richtung, die bei der „*einfachen Umlagerung*“ ganz in den Hintergrund tritt? Einen Grund hierfür darf man vielleicht in dem Umstand suchen, dass jenes tetrachlorirte Parasemidin in dem Reactionsmedium sehr schwer löslich ist und sich daher während der Reaction in fester Form abscheidet; dadurch wird das Parasemidin im Momente des Entstehens dem in Lösung reagirenden Systeme entzogen. Wenn nun an sich bei der Umlagerung des Chlorhydrazobenzols eine Tendenz zur Herstellung eines

¹⁶⁾ Jacobson u. Strübe, diese Annalen **303**, 305 (1898).

gewissen Verhältnisses zwischen Diphenylinbase, Ortho- und Parasemidin besteht, so könnte vielleicht dieses Verhältniss zu Gunsten des Parasemidins dadurch verschoben werden, dass letzteres in Folge der Chlorirung zu einem schwerlöslichen Product in gleichem Maasse, wie es entsteht, immer aus dem Reactionsgemisch abgeschieden wird.¹⁷⁾

Ueber den *Gesamtverlauf* der Reaction beim *Azobenzol* kann man sich hiernach folgendes Bild machen. Der Chlorwasserstoff wirkt einerseits hydrogenisirend zu Hydrazobenzol und Anilin:

das Hydrazobenzol wird zu Benzidin umgelagert, das Anilin theilweise zu p-Chloranilin chlorirt. Andererseits lagert sich Chlorwasserstoff an einen Theil des Azobenzols als solcher an und bewirkt entsprechend der Gleichung a) auf S. 308 Umwandlung in p-Chlorhydrazobenzol, dessen eines Umlagerungsproduct — p-Chlor-p-aminodiphenylamin — dann durch das nach den obigen Gleichungen b) und c) entstehende freie Chlor trichlorirt wird und als Tetrachlor-p-aminodiphenylamin zur Abscheidung gelangt.

Beim *p-Chlorazobenzol* treten an Stelle der Gleichungen b) und c) die folgenden Gleichungen:

das Chlorhydrazobenzol wird in Gegenwart des nascenten Chlors umgelagert und als chlorirtes Parasemidin abgeschieden, das Anilin theilweise ebenfalls chlorirt. Eine

¹⁷⁾ Man weiss aber, dass das Verhältniss, in welchem Isomere entstehen, durch katalytisch wirkende Zusätze erheblich verändert werden kann [vergl. dazu Holdermann, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1250 (1906)]. Man könnte daher auch z. B. in dem Auftreten von nascentem Chlor bezw. von Producten, welche das Chlor aus Alkohol erzeugt, die Ursache für die Begünstigung der Parasemidinumlagerung suchen.

der Gleichung a) entsprechende Wirkung könnte zwei Varianten annehmen:

d. h. sie würde zu 2,4-Dichlorhydrazobenzol oder zum entsprechenden 4,4'-Dichlorkörper führen, die nun in Form ihrer Umlagerungsproducte bezw. chlorirten Umwandlungsproducte gefunden werden sollten. Aus dem 2,4-Dichlorkörper konnte man ein Parasemidin: $\text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{.NH.C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ bezw. dessen weitere Chlorirungsproducte, aus dem 4,4'-Dichlorderivat dagegen Orthosemidinkörper erwarten.¹⁸⁾ Da aber von chlorirten Basen ausser p-Chloranilin nur das gleiche tetrachlorirte Semidin gefunden wurde¹⁹⁾, das auch aus Azobenzol entsteht, im amidfreien Kern nur *ein* Chloratom enthält und ein Parasemidin ist (vergl. S. 306), so liegt keine Handhabe vor, auch beim p-Chlorazobenzol eine anlagernde Wirkung des Chlorwasserstoffs (Gleichung f) anzunehmen.

Im *dritten Abschnitt* werden einige Versuche an den drei nächsten *Homologen des Azobenzols* mitgetheilt. Hervorgehoben sei hier, dass das m-Methylazobenzol mit ähnlicher Leichtigkeit, wie das Azobenzol selbst, verändert wird, während das o- und p-Methylazobenzol weit langsamer reagiren. Das Methyl scheint also in o- und p-Stellung auf die Azogruppe eine schützende Wirkung auszuüben. Eine genauere Trennung und Charakterisirung der Reactionsproducte wurde nur bei

¹⁸⁾ Vergl. über die Umlagerung des 4,4'-Dichlorhydrazobenzols die Mittheilungen von Wilberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 955 (1902).

¹⁹⁾ Vergl. indess S. 319 die gelegentliche Bildung eines Dichlorkörpers $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$.

dem o-Methylazobenzol erzielt; überraschender Weise wurde hier neben o-Methylbenzidin, o-Toluidin und chlorirten flüchtigen Aminen das *gleiche* Tetrachlor-p-aminodiphenylamin erhalten, wie aus dem Azobenzol. Seine Bildung in diesem Falle zeigt, dass die während des Processes auftretende chlorirende Wirkung des Chlorwasserstoffs sogar ausreicht, um das Methyl durch Chlor zu verdrängen:

Dies aber erscheint nur begreiflich, wenn man dem gechlorten Parasemidin von den beiden auf S. 305 zur Wahl gestellten Formeln die erste zuertheilt, da bei Vertheilung der Chloratome im Sinne der zweiten Formel ihrem Eintritt durch das zur Aminogruppe orthoständige Methyl sich kein Hinderniss bieten würde.

Der vierte Abschnitt endlich enthält einige Versuche über die drei *Monocarbonsäuren des Azobenzols*, die überhaupt die ursprüngliche Veranlassung dazu gaben, das Verhalten der Azokörper gegen alkoholische Salzsäure zu untersuchen. Ich beabsichtigte, die Methylester dieser Säuren durch Sättigung ihrer methylalkoholischen Lösungen mit Salzsäuregas nach der früheren Esterificirungsmethode²⁰⁾ darstellen zu lassen. Dabei stellte sich heraus,

²⁰⁾ Die Methode von E. Fischer und Speier (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3252 [1895]), bei der nur *kleine* Mengen Mineralsäure verwendet werden, war zur Zeit der Anstellung jener Versuche noch nicht veröffentlicht.

dass nicht nur das Carboxyl, sondern auch die Azogruppe in Reaction tritt.²¹⁾

Experimenteller Theil.

Erster Abschnitt.

Azobenzol und Chlorwasserstoff in Methylalkohol.

(Nach Versuchen von *C. Bartsch* und *A. Steinbrenck*.)

1. *Ausführung der Reaction.* Je 40 g Azobenzol löste man unter gelindem Erwärmen in je 400 g Methylalkohol; die erkaltete Lösung, die einen Theil des Azobenzols in fein krystallisirtem Zustand wieder abgeschieden enthält, wird dann mit Salzsäuregas stark gesättigt, wobei man am Anfang mit Leitungswasser, später mit Eiswasser kühlt. Die stark rauchende Lösung bleibt nun über Nacht stehen; man verjagt darauf den Chlorwasserstoff, indem man auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, wobei der vorher noch unveränderte Theil des Azobenzols mit in die Reaction hineingezogen wird. Nach einigen Stunden wird der nun reichlich vorhandene, wenig gefärbte Niederschlag durch Absaugen von der alkoholischen Lösung (*A*) getrennt und mit 400 ccm Wasser auf dem Wasserbade zweimal digerirt. Die so erhaltene wässrige Lösung sei mit *B*, der nun bleibende Rückstand mit *C* bezeichnet.

Die *methylalkoholische Lösung A* enthält reichlich die „Spaltungsbasen“ *Anilin* und *p-Chloranilin*. Wenn man die Lösung möglichst weit eindampft, dann mit Natronlauge alkalisch macht, mit Wasserdampf überdestillirt, das Destillat mit Kochsalz sättigt und ausäthert, so erhält man ca. 12 g flüchtige Basen, welche zwischen 180° und 230° sieden. Durch Fractioniren lässt sich leicht reines Anilin und reines *p*-Chloranilin (ca. 4 g; Schmelzp. 70°, Siedep. 230—231°) isoliren.

Die *wässrige Lösung B* giebt mit Schwefelsäure einen

²¹⁾ Vergl. diese Annalen 303, 388 Anm. (1898).

starken Niederschlag von Benzidinsulfat, aus dem ca. 4 g reines freies *Benzidin* (Schmelzp. 122°) abgeschieden werden konnten.

Der *Rückstand C* (3,4 g) endlich stellt das rohe *Tetrachlor-p-aminodiphenylamin* dar. Man reinigt es zweckmässig durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol. Die Ausbeute an reinem Product betrug etwa 2,5 g.

2. Das 2,3,5,4'-*Tetrachlor-4-aminodiphenylamin*, $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{HCl}_3\cdot\text{NH}_2$ krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in Nadeln, die gewöhnlich eine schwachviolette Färbung zeigen. Durch Sublimation erhält man indess die Substanz, die bei $150\text{--}151^{\circ}$ schmilzt, in ganz weissen, seidenglänzenden Nadeln. Sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig und warmem Petroläther, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Eisessig, sehr leicht in warmem Benzol, Chloroform und kaltem Aceton. Die Lösung in Eisessig ist, wenn man nicht ganz reine (farblose) Substanz anwendet, schön blau gefärbt, sonst farblos.

0,1754 g	gaben	0,2898 CO_2	und	0,0430 H_2O .
0,1628 g	„	12,4 ccm	Stickgas bei 14°	und 757 mm Druck.
0,1292 g	„	10,1 ccm	„	18° „ 758 mm „
0,1550 g	„	0,2727	AgCl.	
0,1220 g	„	0,2186	AgCl.	
0,1510 g	„	0,2675	AgCl.	

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_4$	Gef.
C	44,73	45,06
H	2,49	2,75
N	8,72	8,88; 9,00
Cl	44,05	43,50; 44,30; 43,80

Die in Naphthalin ausgeführte *kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung* ergab folgende Zahlen:

Berechnetes Molekulargewicht: 322			
Lösungsmittel	Substanz	Beobachtete	Gefundenes
g	g	Depression	Mol.-Gew.
10	0,2015	0,453 $^{\circ}$	305
10	0,5472	1,215 $^{\circ}$	309

Zur Charakterisirung dieses Tetrachlorkörpers wurde ein *Salicylaldehydderivat* dargestellt, indem man eine

Lösung von 0,5 g in 5 g Aethylalkohol mit 1 g Salicylaldehyd etwa 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Beim Erkalten schied sich ein reichlicher Niederschlag aus, der — aus wenig Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt — gelbe Krystalle vom Schmelzp. 153° bis 154° ergab. Die Chlorbestimmung an dieser in Ligroin, Alkohol und Aether leicht löslichen Substanz zeigte, dass sie aus 1 Mol. des Tetrachlorkörpers und *einem* Molekül Salicylaldehyd durch Wasseraustritt entstanden war.

0,2355 g gaben 0,3213 AgCl.

Ber. für	Gef.
$C_{10}H_{12}ON_2Cl_4 =$	
$ClC_6H_4.NH.C_6HCl_3.N:CH.C_6H_4.OH$	
33,29	33,71

Durch diesen Befund wurde die anfänglich gehegte Vermuthung, dass der Tetrachlorkörper $C_{12}H_8N_2Cl_4$ ein chlorirtes Benzin sei, widerlegt; denn ein solches hätte als primäres Diamin mit zwei Mol. Salicylaldehyd reagiren sollen. Dass vielmehr nur *eine* primäre Amidogruppe darin enthalten ist, wird ferner durch das Verhalten bei der Diazotirung gezeigt, welches in der nachfolgenden Abhandlung geschildert werden soll. Denn es ergab sich, wie hier vorweg bemerkt werden möge, dass auch mit Nitrit nur *ein* Stickstoffatom in Diazoniumform übergeführt wird. Zugleich zeigt dieses Verhalten — da eine Azimibildung nicht erfolgt —, dass es sich bei dem chlorirten Amin nicht um ein *Orthosemidin* handeln kann.

3. Ein directer Beweis für die *Parasemidinnatur* des Tetrachlorkörpers $C_{12}H_8N_2Cl_4$ wird nun, wie schon in der Einleitung betont, durch sein *Verhalten bei der Oxydation* geboten. Wenn man 2 g der Substanz durch Verreiben in conc. Schwefelsäure löst, durch Zusatz von 40 ccm Wasser wieder in feiner Vertheilung abscheidet und nun unter guter Kühlung tropfenweise eine Lösung von 0,8 g Chromsäure in 80 g Wasser allmählich zufließen lässt, so nimmt die ursprünglich graue Mischung alsbald eine rothe Färbung an. Man lässt über Nacht

stehen, schüttelt mit Aether aus und erhält beim Abdunsten der ätherischen Lösung einen Rückstand von deutlichem, aber nicht stechendem Chinongeruch. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gewinnt man das Oxydationsproduct (ca. 1 g) in schönen rothen Nadeln, es ist in Aether, Benzol und Alkohol sehr leicht, in Ligroïn schwer, in Wasser nicht löslich und schmilzt bei 153°. Die Analysen und die unten beschriebene Spaltung zeigen, dass hier das 2,3,5-Trichlorchinon-*p*-chlorphenylimid(1)

vorliegt.

0,1652 g gaben 0,2727 CO₂ und 0,0271 H₂O.

0,1734 g „ 7,0 ccm Stickgas bei 24° und 753 mm Druck.

0,1798 g „ 0,3225 AgCl.

	Ber. für C ₁₂ H ₅ ONCl ₄	Gef.
C	44,88	45,02
H	1,56	1,83
N	4,38	4,46
Cl	44,20	44,35

Die *Spaltung* dieses Oxydationsproductes in *p*-Chloranilin und Trichlorchinon lässt sich sehr leicht vollziehen, indem man den rothen Körper in wenig heissem Alkohol löst, ihn durch Abkühlen grösstentheils in feiner Vertheilung wieder abscheidet und nun das gleiche Volum conc. Schwefelsäure zugiebt; unter starker Selbsterwärmung verschwindet dann die rothe Färbung in wenigen Minuten völlig. Durch rasches Abkühlen der nunmehr grünen Lösung erhält man eine reichliche Abscheidung gelblichweisser Blättchen, die man durch Zusatz von Wasser vervollständigt; die abgeschiedene Substanz (Schmelzp. 162°) zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 165—166° des Trichlorchinons. Andererseits erhielt man aus der schwefelsauren Lösung, nachdem man sie alkalisch gemacht und die darin enthaltene Base mit Wasserdampf übergetrieben, dann aus Ligroïn umkrystallisirt hatte, letztere in dicken, centi-

meterlangen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 69—70° des Chloranilins.

Chlorbestimmung am Trichlorchinon $C_6H_3O_3Cl_3$:

0,1141 g gaben 0,2326 AgCl = 50,40 pC. Cl (statt 50,28 pC.).

Chlorbestimmung am Chloranilin C_6H_5NCl :

0,1304 g gaben 0,1452 AgCl = 27,53 pC. Cl (statt 27,82 pC.).

Als Chinonimid²²⁾ geht der rothe Körper durch *Reduction* leicht in das entsprechende Aminophenol — das 2,3,5,4'-Tetrachlor-4-oxydiphenylamin, $Cl.C_6H_4.NH.C_6HCl_3(OH)$ — über. Man löst ihn in so viel Alkohol, dass in der Kälte keine Ausscheidung mehr erfolgt, giebt Zinkstaub und dann wenig Eisessig zu. Sofort tritt vollständige Entfärbung ein, und man erhält aus der vom Zinkstaub filtrirten Lösung durch Zusatz von nicht zu wenig Wasser das Reductionsproduct zunächst als milchige, dann als krystallinische Abscheidung in quantitativer Ausbeute. Es krystallisirt aus Ligroin in prachtvollen, farblosen Nadeln, die zu Rosetten gruppirt sind, und schmilzt bei 128°. Es ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Ligroin wenig, in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich. In wässrigem Alkali löst es sich; leitet man Luft durch diese Lösung, so färbt sie sich nach kurzer Zeit roth und scheidet dann einen rothen Niederschlag ab.

0,2121 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

0,2100 g „ 0,3720 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_7ONCl_4$	Gef.
N	4,35	4,42
Cl	43,92	43,80

Zweiter Abschnitt.

p-Chlorazobenzol, sowie p-Chlorhydrazobenzol und Chlorwasserstoff in Methyllalkohol.

(Nach Versuchen von A. Loeb).

4. Die Versuche mit *p*-Chlorazobenzol wurden derart angestellt, dass man eine Lösung von 10 g in 200 g

²²⁾ Aehnliche hochhalogenirte Chinonimide haben neuerdings Orton und Smith — Journ. of. the chem. Soc. 87, 389 (1905); 91,

Methylalkohol mit *Chlorwasserstoffgas* sättigte, wobei man anfänglich mit Wasser von 15—20°, zuletzt mit Eiswasser kühlte. Man liess über Nacht stehen und verjagte dann den Chlorwasserstoff durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Der reichlich vorhandene Niederschlag *C* vermehrt sich noch, wenn man einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt. Man filtrirt ihn dann von der alkoholischen Lösung (*A*), wäscht mit wenig Methylalkohol nach, digerirt ihn zwei Mal mit je 100 ccm Wasser, die ca. 5 ccm verdünnte Salzsäure enthalten, längere Zeit auf dem siedenden Wasserbade und erhält so ein wässrig-salzsäures Extract *B*.

Wenn man den derart gereinigten Niederschlag *C* (2,25 g) aus Alkohol umkrystallisirt, so gewinnt man farblose oder schwach violett gefärbte Nadeln (1,9 g) einer Substanz, die in jeder Beziehung — Schmelzp. 150° bis 151°, Ueberführbarkeit in das bei 153° schmelzende Trichlorchinon-p-chlorphenylimid — mit dem in § 2 beschriebenen *Tetrachlor-4-aminodiphenylamin* übereinstimmt.

0,1800 g gaben 13,5 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.
0,1961 g „ 0,3474 AgCl.

	Ber.	Gef.
N	8,72	8,65
Cl	44,05	43,80

Eine kleinere Menge der gleichen Substanz ist noch in der methylalkoholischen Lösung *A* enthalten und wird gewonnen, wenn man diese Lösung auf ein geringes Volum eindampft, wobei neben einer schwarzen harzigen Abscheidung²³⁾ (2 g) ein flockiger röthlicher Niederschlag ausfiel. Letzterer lieferte nach dem Extrahiren mit warmer verdünnter Salzsäure (Lösung *D*) und Krystallisiren aus Alkohol noch 0,3 g reines Tetrachloraminodiphenylamin.

146 (1907) — auf einem sehr eigenthümlichen Wege, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf halogenirte Nitramine, erhalten.

²³⁾ Sie ist nur zum geringen Theil in verdünnter Salzsäure löslich. Es gelang nicht, einen krystallinischen Körper daraus zu gewinnen.

Die eingeeengte methylalkoholische Lösung *A* wurde, nach der Trennung von der eben erwähnten flockigen und harzigen Abscheidung, mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das ätherische Extract hinterliess 4,8 g eines stark nach Anilin riechenden Oeles, das bald zum grössten Theil krystallinisch erstarrte; der krystallisirte Theil erwies sich als *p*-Chloranilin.

Eine kleine Menge *p*-Chloranilin (ca. 0,5 g) wurde ferner aus den wässrig-salzsauren Extracten *B* und *D* erhalten.

Bei zwei Versuchen nahm die Einwirkung der methylalkoholischen Salzsäure auf das *p*-Chlorazobenzol einen anderen Verlauf. Man erhielt nämlich statt des Tetrachloraminodiphenylamins eine Substanz, die aus Alkohol in bräunlichen feinen Blättchen krystallisirte, bei 182—183° schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, welche der Formel eines *Dichloraminodiphenylamins* bezw. *Dichlordiaminodiphenyls* entsprechen.

0,1718 g gaben 17,0 ccm Stickgas bei 27° und 761 mm Druck.

0,1565 g „ 0,1757 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$	Gef.
N	11,10	10,88
Cl	28,02	27,76

Trotz mannigfacher Variirung der Versuche konnten indess später die Entstehungsbedingungen für diese Verbindung nicht wiedergefunden werden.

5. Der Verlauf der im vorigen Absatz zusammengefassten Versuche hatte gezeigt, dass aus dem *p*-Chlorazobenzol durch Reduction und „chlorirende Umlagerung“ mit Hülfe der alkoholischen Salzsäure wiederum ausser den Spaltungsbasen nur ein chlorirtes *Parasemidin* erhalten wurde. Dagegen hatte, wie schon in der Einleitung betont, seiner Zeit die Reduction und gleichzeitige Umlagerung des *p*-Chlorazobenzols mit salzsaurer Zinnchlorürlösung²⁴⁾ in Alkohol als Hauptproduct ein Chlordiphenylin²⁵⁾, daneben ein Orthosemidin, aber nur in sehr geringer Menge ein *Parasemidin* ergeben.

²⁴⁾ Jacobson und Strübe, Diese Annalen **303**, 305 (1898).

²⁵⁾ Jacobson und Loeb, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4089 (1903).

Unter diesen Umständen erschien es von Interesse, zu prüfen, wie sich *fertiges p-Chlorhydrazobenzol gegenüber Chlorwasserstoff in Methylalkohol* — also in Abwesenheit eines eigentlichen Reduktionsmittels — verhält.

*p-Chlorhydrazobenzol*²⁶⁾ stellten wir dar, indem wir *p*-Chlorazobenzol aus einer alkoholischen Lösung mit conc. wässrigem Ammoniak in feiner Suspension abschieden und nunmehr Schwefelwasserstoff in der Wärme einleiteten.

Eine Lösung von 20 g dieses Hydrazokörpers (Schmelzp. 89° bis 90°) in 200 g Methylalkohol wurde in 200 g mit *Chlorwasserstoffgas gesättigten Methylalkohol* unter guter Kühlung mit Eiswasser eingetragen. Es entsteht sofort eine tiefrothe Lösung, die 24 Stunden stehen blieb und dann eine kleine Menge feiner, gelber Nadelchen abgeschieden hatte. Wenn man nun mit Wasser reichlich verdünnt, so fallen grössere Mengen des gleichen Körpers aus, der sich durch den Schmelzp. 88—89°, den Mischschmelzpunkt²⁷⁾ und durch seine Löslichkeitsverhältnisse als *p-Chlorazobenzol* erwies; insgesamt wurden 7,5 g dieses Azokörpers erhalten.

Die von dem *p*-Chlorazobenzol abfiltrirte, wässrig-alkoholische salzsaure Lösung wurde stark alkalisch gemacht und darnach mit Wasserdampf destillirt. Sowohl aus dem Destillat wie aus dem Rückstand wurden dann die Basen durch Extraction mit Aether gewonnen.

Man erhielt 3 g mit *Wasserdampf flüchtige Basenfraction*, die sich als Gemisch von *Anilin* und *p-Chloranilin* erwies.

Andererseits resultirten 8 g mit *Wasserdampf nicht flüchtiges Basengemisch* in Form einer dunkel gefärbten harzigen Masse, zu deren Trennung die oft bewährte Methode der Combination mit Salicylaldehyd²⁸⁾ benutzt wurde.

Das harzige Gemisch wurde in 80 g Alkohol gelöst und mit etwa 9 g Salicylaldehyd versetzt; nach kurzem Aufkochen dieser Lösung erhielt man beim Erkalten eine sehr reichliche Abscheidung von gelben Nadelchen (ca. 8 g), die von der alkoholischen Mutterlauge (A) getrennt und dann in wenig Benzol gelöst wurden, wobei eine kleine Menge (0,1 g) hellgelber Blättchen (B) zurückblieb. Aus der Benzollösung schied man das darin enthaltene Salicylaldehyd-

²⁶⁾ Heumann u. Mentha, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1688 (1886).

²⁷⁾ Ein Gemisch mit dem fast bei der gleichen Temperatur schmelzenden *p*-Chlorhydrazobenzol schmolz dagegen bei 65°.

²⁸⁾ Vergl. Jacobson, diese Annalen 303, 303 (1898).

derivat durch Ligoïn wieder ab; es wurde dann in 100 ccm Wasser, die 12 g conc. Schwefelsäure enthielten, suspendirt und zwecks Spaltung und Abtreibung des Aldehyds mit Wasserdampf destillirt. Hierbei entstand zuerst eine tiefrothe, dann aber nur schwach violette Lösung, die beim Erkalten ein Sulfat (C) in farblosen Blättchen (0,6 g) abschied. Aus der von diesem schwer löslichen Sulfat filtrirten Lösung machte man die Base durch Alkali frei und gewann nun ein schwach gefärbtes Harz, das von Neuem mit Salicylaldehyd condensirt wurde und jetzt 6,2 g eines einheitlichen Condensationsproductes (D) ergab.

Dieses *Product D* schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 166—167° und erwies sich als durchaus identisch mit dem von Jacobson und Strübe²⁹⁾ beschriebenen Salicylaldehydderivat des *Chlordiphenylins*, $\text{Cl}^{(57)} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)^{(29)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2^{(4)}$.

0,2021 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$		Gef.
N	6,59	6,99

Das Vorliegen dieses Umlagerungsproductes wurde ferner durch Ueberführung der aus dem Salicylaldehydderivat nochmals abgeschiedenen Base in das bei 204° schmelzende Diacetylderivat³⁰⁾ bestätigt.

Das in Wasser sehr schwer lösliche *Sulfat C* wurde unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Alkohol gelöst und dann durch Ammoniak zersetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich nun die freie Base in feinen Flittern ab, die bei Krystallisation aus Ligoïn schöne, farblose Blättchen lieferten. Durch den Schmelzpunkt (71°), Nitrit- und Eisenchloridreaction, Schmelzpunkt des Benzaldehydderivates (144°) und Chlorbestimmung erwies sie sich als das dem Chlorhydrazobenzol entsprechende Parasemidin — *4-Amino-4'-chlordiphenylamin*³¹⁾, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

0,1625 g gaben 0,1061 AgCl.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$		Gef.
Cl	16,22	16,14

Die in kleiner Menge erhaltenen, in Benzol fast unlöslichen, *hellgelben Blättchen B* erwiesen sich als chlorfrei und schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform, worin sie ebenfalls sehr schwer löslich sind, bei 256°. Die Mischschmelzpunktsprobe ergab die Identität mit dem *Salicylaldehydderivat des Benzidins*, das — aus reinem Benzidin bereitet — bei 260° schmilzt;³²⁾ ferner

²⁹⁾ loc. cit., S. 318.

³⁰⁾ loc. cit., S. 318—319.

³¹⁾ loc. cit., S. 312—317.

³²⁾ Schiff und Vanni, diese Annalen 258, 374 (1890).

wurde aus unserem Präparat durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure Benzidin vom richtigen Schmelzp. 122° regenerirt.

Aus der *alkoholischen Mutterlauge A* endlich wurde durch Eindampfen und Verdunsten des letzten Restes an der Luft ein schwarzes zähes Harz erhalten, das nun wieder mit 12 procentiger Schwefelsäure — wie oben das krystallisirte Salicylaldehydderivat — gespalten wurde. Man bekam hierbei ein harziges Sulfat, das nicht gereinigt werden konnte. Aber es wurde daran die charakteristische Eisenchloridreaction des dem Chlorhydrazobenzol entsprechenden *Orthosemidins*³³⁾ constatirt und ebenfalls die allgemeine Nitritreaction der Orthosemidine.

Es war also eine ziemlich vollständige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erzielt worden. Denn insgesamt wurden aus 20 g *Chlorhydrazobenzol* erhalten:

7,5 g *Chlorazobenzol*,
3,0 g *Spaltungsbasen* (*Anilin* und *p-Chloranilin*),
8,0 g *Umlagerungsbasen*,

wovon abgeschieden wurden:

ca. 3,5 g *Chlordiphenylin*,
„ 0,5 g *Chlor-p-aminodiphenylamin*,
„ 0,1 g *Benzidin*,
der Rest als *rohes Chlor-o-aminodiphenylamin*.

Hieraus ergibt sich das folgende Bild der Reaction.

Einerseits wird das angewandte Chlorhydrazobenzol etwa zur Hälfte durch die kalte alkoholische Salzsäure unter gleichzeitiger Oxydation und Reduction in *p-Chlorazobenzol*, *Anilin* und *p-Chloranilin* umgewandelt — eine Reaction, welche, wie schon Heumann und Mentha³⁴⁾ beobachtet haben, auch unter dem Einfluss heisser, verdünnter Schwefelsäure erfolgt. Auffallend erscheint aber, dass diese drei Producte nicht im Verhältniss der Gleichung:

erhalten wurden, dass vielmehr der Azokörper in relativ viel grösserer Menge isolirt wurde als die Spaltungsbasen.

³³⁾ Jacobson u. Strübe, diese *Annalen* 303, 309—312 (1898).

³⁴⁾ loc. cit.

Andererseits wird das Chlorhydrazobenzol in die entsprechende Diphenylinbase, Ortho- und Parasemidin und eine kleine Menge Benzidin³⁵⁾ umgelagert. Es sind das die gleichen Producte, die von Jacobson und Strübe bei der Umlagerung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung beobachtet wurden, und auch ihr gegenseitiges Mengenverhältniss erscheint durch die veränderten Versuchsbedingungen nicht wesentlich zu Gunsten des Parasemidins verschoben.

Hervorgehoben sei zum Schluss, dass hier, wo die alkoholische Salzsäure gleich mit fertigem Chlorhydrazobenzol (nicht zuerst mit Chlorazobenzol) in Reaction kam, eine *chlorirende* Wirkung überhaupt nicht zu Tage trat.

6. Einen ganz ähnlichen Verlauf nahm die *Einwirkung von methylalkoholischer Schwefelsäure auf p-Chlorhydrazobenzol*.

Die Lösung von 20 g Chlorhydrazobenzol in 200 g Methylalkohol wurde unter Kühlung in 200 g Methylalkohol + 20 g conc. Schwefelsäure eingetragen. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser verdünnt, wobei 7,1 g eines gelben Körpers (A) abgeschieden wurden. Aus dem alkalisch gemachten Filtrat erhielt man durch Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern von Destillat und Rückstand 3 g flüchtige Basen (*Anilin* und *p-Chloranilin*) und 8 g nicht flüchtige Basen (B).

Die gelbe Abscheidung (A) ging beim Durchschütteln mit Benzol grösstentheils in Lösung; dieser benzollösliche Theil (A α) erwies sich als *p-Chlorazobenzol*.

Zurück blieben als in Benzol unlöslich 0,8 g eines weissgrauen Sulfatgemisches (A β), das in heissem Wasser löslich war. Die daraus freigemachte Base (0,45 g) wurde mit Salicylaldehyd combinirt, das Combinationsproduct (0,7 g) mit wenig Benzol ausgezogen, wobei 0,2 g Salicylaldehydderivat des *Benzidins* ungelöst blieben. Der benzollösliche Theil des Productes zeigte den Schmelzp. 170° und war identisch mit dem Salicylaldehydderivat des *4'-Chlor-4-aminodiphenylamins*.

Das Gemisch (B) der nicht flüchtigen Basen lieferte bei der Combination mit Salicylaldehyd in Alkohol eine directe Abscheidung

³⁵⁾ Zur Bildung von Benzidin aus p-substituirten Hydrazokörpern durch Abspaltung der p-Substituenten vergl. Jacobson, diese Annalen 303, 298—301 (1898); vergl. auch Jacobson, Jaenicke und Fr. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2680—2681 (1896).

(B α) von 9,7 g Salicylaldehydderivat des *Chlordiphenylins*. Die hiervon filtrirte alkoholische Mutterlauge (B β) enthielt — ebenso wie die alkoholische Mutterlauge (A) des im vorigen Absatz geschilderten Versuches (s. S. 322) — ein Product, das die *Orthosemidin*-reactionen zeigte.

Resultat: 6,4 g Chlorazobenzol,
3,0 g Spaltungsbasen (Anilin und Chloranilin),
8,5 g Umlagerungsbasen,

wovon abgeschieden wurden:

ca. 5,0 g Chlordiphenylin,
„ 0,3 g Chlor-*p*-aminodiphenylamin,
„ 0,1 g Benzidin,
der Rest als rohes Chlor-*o*-aminodiphenylamin.

Dritter Abschnitt.

Die drei Methylazobenzole und Chlorwasserstoff in Methylalkohol.

(Nach Versuchen von C. Bartsch.)

7. 20 g *Orthomethylazobenzol*³⁶⁾ wurden — ebenso wie dies in § 1 für Azobenzol geschildert ist — in 200 g Methylalkohol mit Chlorwasserstoff behandelt. Beim Sättigen mit Chlorwasserstoff scheidet sich zunächst ein rother krystallinischer Niederschlag ab, der wohl als eine Salzsäureverbindung des Methylazobenzols zu betrachten ist, da er beim Versetzen mit Wasser wieder zu einem rothen Oel zerfließt. Als nun zum Verjagen des Chlorwasserstoffs am Rückflusskühler erwärmt wurde, ging zwar der Niederschlag wieder in Lösung; aber es erfolgte noch nicht, wie beim Azobenzol, vollkommene Veränderung der rothen Azofarbe. Das Methylazobenzol zeigt sich mithin viel widerstandsfähiger gegen Chlorwasserstoff als das Azobenzol. Erst nach dreimaligem Einleiten und darauf folgendem Verjagen des Chlorwasserstoffs war die Farbe des Azokörpers verschwunden.

Aus der nunmehr schmutzig grünen Lösung hatte

³⁶⁾ Dargestellt nach den Angaben von Jacobson u. Lischke, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2544 (1895).

sich ein wenig gefärbter Niederschlag abgeschieden, der von der alkoholischen Mutterlauge (*A*) getrennt, dann mit warmem Wasser extrahiert (wässrige Lösung *B*) wurde und den Rückstand (*C*) hinterliess.

Die *methylalkoholische Lösung A* enthält wieder die „Spaltungsbasen“. Bei analoger Verarbeitung wie in § 1 gewann man daraus 7 g wasserdampfgefährliches Basengemisch; durch Fractioniren desselben liessen sich 4 g *o-Toluidin* vom Siedep. 197° abscheiden, während sich in den höher siedenden Fractionen die Gegenwart *gechlorter Amine* durch starken Halogengehalt zu erkennen gab.

Die *wässrige Lösung B* gab mit Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem *Methylbenzidin* (3-Methyl-4,4'-diaminodiphenyl), aus dem entsprechend den Angaben von Jacobson und Lischke³⁷⁾ das freie Methylbenzidin als ein fadenziehender Syrup, dessen *Dibenzylidenderivat* in Täfelchen vom Schmelzp. 134° erhalten wurde. Letzteres Derivat wurde analysirt.

0,1474 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{22}N_2$	Gef.
N	7,51	7,58

Der *Rückstand C* endlich lieferte durch Krystallisation aus Eisessig 1,7 g schwach violett gefärbte Nadeln einer Substanz, die bei $149-150^{\circ}$ schmolz und sich als durchaus identisch mit dem in § 2 beschriebenen *Tetrachlor-4-aminodiphenylamin* erwies.

0,1433 g gaben 0,2368 CO_2 und 0,0361 H_2O .

0,1580 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 21° und 750 mm Druck.

0,1483 g „ 0,2653 AgCl.

0,1560 g „ 0,2800 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl_4$	Gef.
C	44,73	45,07
H	2,49	2,82
N	8,72	8,63
Cl	44,05	44,23 44,38

³⁷⁾ loc. cit., S. 2545.

Es war also aus dem o-Methylazobenzol das gleiche chlorirte Parasemidin entstanden, wie aus Azobenzol, und zwar in etwa der gleichen Ausbeute wie aus Azobenzol. Die Annahme, dass dieses methylfreie Product seine Entstehung etwa einer Verunreinigung des verwendeten Methylazobenzols mit Azobenzol³⁸⁾ verdanken könnte, darf im Hinblick auf diese Ausbeute wohl als ausgeschlossen gelten. Man muss vielmehr seine Bildung derart erklären, dass man Abspaltung des Methyls und dessen Ersatz durch Chlor annimmt (vergl. die Einleitung).

8. Während bei der Orthoverbindung, wie im vorigen Absatz geschildert, die Veränderung durch Chlorwasserstoff nur langsam vor sich ging, erfolgte die Einwirkung auf die methylalkoholische Lösung des *Metamethylazobenzols*³⁹⁾ mit derselben Leichtigkeit wie beim Azobenzol. Die erhaltenen Producte waren indess recht unerfreulicher Natur, und es gelang nicht, aus dem schmutzig grauen Niederschlag, welcher nach der Einwirkung sich gebildet hatte und beim Digeriren mit lauem Wasser eine geringe Menge einer harzigen Masse hinterliess, reine Verbindungen zu isoliren.

Dagegen wurden aus dem methylalkoholischen Filtrat erhebliche Mengen mit Wasserdampf flüchtiger Basen (3 bis 4 g aus 20 g Methylazobenzol) erhalten, die leicht als ein Gemisch von *m-Toluidin* (Siedep. 197°) und *6-Chlor-m-toluidin* $(\text{CH}_3)^1\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}^0(\text{NH}_2)^3$ (Schmelzp. 83°) charakterisirt werden konnten. Letzteres wurde analysirt.

0,2613 g gaben 23,3 ccm Stickgas bei 24,5° und 756 mm Druck.
0,2870 g „ 0,2902 AgCl.

³⁸⁾ Das verwendete Präparat war aus Nitrobenzol durch Condensation mit o-Toluidin unter dem Einfluss von Aetznatron bereitet; man könnte daher die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass ein Theil des Nitrobenzols nicht mit dem o-Toluidin in Reaction getreten, sondern für sich allein reducirt war.

³⁹⁾ Bereitet nach Jacobson u. Nanninga, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2548 (1895).

	Ber. für C_7H_5NCl	Gef.
N	9,89	9,87
Cl	25,08	25,00

9. Beim *Paramethylazobenzol* trat — ebenso wie bei der Orthoverbindung (§ 7) — erst nach dreimaligem Einleiten und jedes Mal darauf folgendem Verjagen des Chlorwasserstoffs völlige Veränderung ein. Die Producte waren so stark verharzt, dass die nähere Charakterisirung nicht gelang. An mit Wasserdampf flüchtigem, chlorhaltigem Basengemisch wurde etwa 10 pC. des Ausgangsmaterials erhalten.

Vierter Abschnitt.

Die drei Azobenzolcarbonsäuren und Chlorwasserstoff in Methylalkohol.

(Nach Versuchen von A. Steinbrenck.)

10. *Azobenzol-o-carbonsäure* ist schon von Paal⁴⁰⁾ durch Oxydation von Phenylindazol erhalten worden. Wir gewannen sie auf anderem Wege, nämlich indem wir *o-Methylazobenzol* in der von Jacobson und Steinbrenck⁴¹⁾ für die p-Verbindung schon beschriebenen Weise mit *Natriumbichromat in Eisessig oxydirten*.

Eine kleine Variation der für die p-Verbindung von uns gegebenen Vorschrift wird dadurch bedingt, dass das *o-Methylazobenzol* im Gegensatz zur p-Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Man durfte daher nach dem Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser nicht filtriren, sondern musste ausäthern. Der ätherischen Lösung entzog man dann die gebildete *Carbonsäure* (ca. 6 pC.) durch Schütteln mit 2-procentiger Natronlauge; darauf gewann man aus der Aetherlösung das unangegriffene Methylazobenzol ohne anomalen Verlust zurück und verwendete es zu einer neuen Oxydation.

Die orangeroth gefärbte, rohe Säure zeigte sich leider etwas chlorhaltig, da das zur Oxydation verwendete Natriumbichromat mit etwas Natriumchlorid verunreinigt war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin wurde sie in derben, rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzp. 92—93° (Paal: 95°) erhalten.

⁴⁰⁾ Paal, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3060 (1891).

⁴¹⁾ Diese Annalen **303**, 385 (1898).

0,1696 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

Ber. für $C_{13}H_{10}O_2N_2$		Gef.
N	12,42	12,25

Eine kalt gesättigte *methyllalkoholische Lösung* von 1 g *Azobenzol-o-carbonsäure* wurde mit Salzsäuregas gesättigt, blieb dann einige Zeit stehen und wurde schliesslich eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Man engte dann die Lösung, an der noch Azofärbung zu beobachten war, etwas ein und erhielt beim Erkalten einen reichlichen, gelbgrau gefärbten Niederschlag, der sich in kaltem Wasser leicht unter Zurücklassung einer geringen Menge rothbrauner Flocken löste. Diese wässrige Lösung zeigte das Verhalten, wie es von der Lösung eines salzsauren *Methylesters* der von Paal beschriebenen *Benzidin-3-carbonsäure*⁴²⁾ $(CO_2H)^3(NH_2)^4C_6H_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ ⁴⁾ zu erwarten war. Denn sie gab — schwach angesäuert — mit Natriumnitrit weder Färbung noch Niederschlag und lieferte mit Ammoniak, wie mit fixem Alkali weisse, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche Niederschläge, die nach kurzer Zeit krystallinisch wurden. Den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag (ca. 0,15 g) — er schmolz bei 153—154° und erwies sich als chlorfrei — kochten wir, um seine Natur als Ester zu beweisen, zwecks Verseifung mit alkoholischem Kali; nunmehr erhielten wir durch Fällen mit verdünnter Essigsäure mikroskopische Nadelchen der entsprechenden Säure, die nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 207° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz, während Paal für die freie Benzidincarbonsäure angibt, dass sie bei 210° unter Kohlensäureabgabe schmilzt.

Aus der methyllalkoholischen Mutterlauge wurden, wie in den früher beschriebenen Fällen, die mit *Wasserdampf flüchtigen Basen* gewonnen. Man erhielt 0,18 g Basengemisch, das acetylirt wurde; beim Umkrystallisiren des Acetylirungsproductes aus heissem Wasser schossen zu-

⁴²⁾ loc. cit., S. 3063.

nächst die langen, weissen Nadeln des *Acet-p-chloranilids* vom Schmelzp. $172,5^{\circ}$ an; aus der Mutterlauge erhielt man daneben auch dicke, prismatische Krystalle, aber in so geringer Menge, dass eine nähere Untersuchung nicht mehr vorgenommen wurde.

11. Die bisher nicht bekannte *Azobenzol-m-carbonsäure* $C_6H_5.N:N.C_6H_4.CO_2H$ stellten wir — analog wie die Orthosäure (vergl. den vorigen Absatz) — aus *m-Methylazobenzol* durch *Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig* dar. Bei jeder einzelnen Operation fielen nur etwa 5 pC. des Ausgangsmaterials der Oxydation anheim; der Rest wurde wiedergewonnen und zu erneuter Oxydation verwendet.

Die neue Azosäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in blassrothen Blättchen; sie schmilzt bei $166-167^{\circ}$ und ist etwas in heissem Wasser, leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Essigäther, schwer in Ligroin löslich.

0,1896 g gaben 0,4810 CO_2 und 0,0782 H_2O .

0,1507 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 15° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_2N_2$	Gef.
C	69,00	69,19
H	4,42	4,62
N	12,42	12,50

Das *Silbersalz* wurde aus der neutralen wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als flockiger Niederschlag erhalten. Es ist in heissem Wasser etwas löslich; bei der trocknen Destillation liefert es Azobenzol neben etwas freier Azobenzol-m-carbonsäure.

0,1644 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,0530 Ag.

	Ber. für $C_{13}H_9O_2N_2Ag$	Gef.
Ag	32,43	32,24

Der *Methylester* — aus dem Silbersalz durch Methyljodid analog wie der entsprechende Ester der p-Säure⁴⁹⁾ dargestellt — krystallisirt aus Methylalkohol in gelben Blättchen, schmilzt bei 57° bis 58° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

0,1765 g gaben 0,4530 CO_2 und 0,0818 H_2O .

0,1714 g „ 17,7 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck.

⁴⁹⁾ Jacobson u. Steinbrenck, diese Annalen 303, 387 (1898).

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2N_2$	Gef.
C	70,00	70,00
H	5,00	5,20
N	11,70	11,81

Als die *methylalkoholische Lösung* der Säure mit *Salzsäuregas* gesättigt, dann eine Stunde unter Rückfluss erwärmt war, hatte sich ein schwach grau gefärbter Niederschlag gebildet. Versuche, diesen Körper, der bei den im Schwefelsäurebad erreichbaren Temperaturen nicht schmolz, zu reinigen, scheiterten an seiner Unlöslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie auch in verdünnter Salzsäure und Natronlauge. Er ist stark halogenhaltig, aber doch kein salzsaures Salz, da reine Natronlauge beim Digeriren damit keinen Chlorgehalt annahm. Hiernach liegt die Vermuthung nahe, dass vielleicht der Methylester einer im Kern chlorirten Benzidincarbonsäure vorliegt. — Aus der methylalkoholischen Mutterlauge konnte wieder *p-Chloranilin* — identificirt als Acet-*p*-chloranilid (Schmelzpunkt $172,5^{\circ}$) — abgeschieden werden.

12. Als die *methylalkoholische Lösung von Azobenzol-carbonsäure* unter Abkühlung mit *Salzsäuregas* gesättigt, darauf nach mehrstündigem Stehen kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt, dann etwas eingeeengt wurde, erhielt man eine krystallinische rothe Abscheidung. Die aus Methylalkohol umkrystallisirte Substanz zeigte zwar einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt, der aber bei verschiedenen Versuchen nicht ganz übereinstimmend — zwischen 137° und 147° — gefunden wurde; sie war in Alkali unlöslich und gab bei der Stickstoff- und Chlorbestimmung Zahlen, (10,18 pC. N, 10,72 pC. N, 8,80 pC. Cl), die auf ein Gemisch von viel Chlorazobenzolcarbonsäuremethylester (Ber. 10,20 pC. N, 12,93 pC. Cl) und wenig Azobenzolcarbonsäuremethylester (Ber. 11,70 pC. N, 0,00 pC. Cl) hindeuten. In der methylalkoholischen Mutterlauge fand sich hier, ebenso wie im Falle der o- und m-Säure, *p-Chloranilin*.

13. Die Versuche an den drei isomeren Azobenzol-

carbonsäuren sind mit nur sehr geringen Substanzmengen ausgeführt worden und haben daher nicht zu einer völligen Aufklärung der Reactionsproducte geführt. Sie gaben, wie in der Einleitung schon erwähnt, den Anlass dazu, am Azobenzol, Chlorazobenzol und den Methylazobenzolen den Verlauf der Chlorwasserstoffwirkung bei Gegenwart von Methylalkohol eingehender zu untersuchen, und wurden nicht wieder aufgenommen, als in diesen Fällen die wesentlichen Züge der Reaction klar gelegt erschienen. Dass diese zugleich in *Reduction*, *Chlorirung* und *Umlagerung* bestehen, ergibt sich aber auch schon aus den wenigen Feststellungen, welche in den drei vorstehenden Absätzen bezüglich der Carbonsäuren mitgetheilt sind.