In welcher Weise diese Condensation gedacht werden kann, wollen wir für den Augenblick nicht eingehender erörtern; wir bemerken nur, dass unter den verschiedenen Vorstellungen, die man sich bilden kann, eine ist, welche zu der jetzt gebräuchlichen Anthrachinonformel führt, dabei aber den beiden Sauerstoffatomen ihren Platz an den mittleren Kohlenstoffatomen des Anthracens anweist.

Ein andres Nebenprodukt bei der Darstellung des Benzophenons trat in so geringer Menge auf, dass es bis jetzt nicht näher untersucht werden konnte. Aus den am höchsten siedenden Produkten von der Rectification des rohen Benzophenons schieden sich nämlich bei Zusatz von Aether feine Krystalle aus, die sich schwer in Aether, noch schwerer in Alkohol, dagegen leicht in Benzol lösten und durch Umkrystallisiren in Form glänzender Prismen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt wurde bei 145° gefunden. Eine, freilich nur mit sehr wenig Substanz ausgeführte Verbrennung führte zu Zahlen, welche am besten mit der Formel: $\text{C}_{14} \text{ H}_{10}$ übereinstimmen.

243. Karl Heumann: Ueber chlorirte Azoderivate des Benzols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXVIII; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus; eingegangen am 9. November.)

Bis jetzt sind zwei isomere Modifikationen des Monochlornitrobenzols bekannt, welche nach Jungfleisch's Untersuchungen leicht durch Nitriren von Monochlorbenzol mittelst rauchender Salpetersäure zu erhalten sind. Es war nun interessant zu wissen, in wie weit sich die Verschiedenheit dieser Körper, welche ausser durch die Schmelzpunkte noch besonders durch die daraus bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure entstehenden Chloraniline dokumentirt wird, auch auf andere Derivate erstreckt.

Bekanntlich ist das Chlor im Monochlorbenzol so fest an den Kohlenstoffkern gebunden, dass es durch Kalihydrat nicht herausgenommen wird, während die Nitrogruppe des Nitrobenzols leicht durch alkoholische Kalilösung theilweise oder ganz reducirt werden kann und so die Bildung der complicirteren Azoderivate des Benzols veranlasst. Monochlornitrobenzol wird daher durch Behandlung mit alkoholischem Kali Azoderivate liefern müssen, in welchen 2 Atome H durch 2 Atome Cl ersetzt sind, weil sich bei ihrer Bildung immer zwei Benzolkkerne zu einem Molekül vereinigen. In der Natur der Sache liegt es also, dass bei allen Chlorsubstitutionen des Azobenzols, Azoxybenzols etc. zwei Atome Chlor die geringste Menge ist, die sich in einem Molekül des Körpers findet.

Festes Chlornitrobenzol (α Modifikation), das vollständig von der gleichzeitig bei der Bereitung entstehenden flüssigen isomeren Verbindung befreit war und den richtigen Schmelzpunkt (83°) zeigte, wurde mit wenig Alkohol übergossen und etwa mit dem anderthalbfachen Volum concentrirter alkoholischer Kalilösung erwärmt. Bald war sämmtliches Chlornitrobenzol gelöst, die Flüssigkeit nahm eine braune Farbe an und bei einer bestimmten Temperatur begann plötzlich eine so heftige Reaktion, dass, besonders wenn zu Anfang nur sehr wenig Alkohol beigefügt worden war, der ganze Inhalt des Gefässes weit herausgeschleudert wurde. Doch ist immer noch Zeit, die allzu stürmisch werdende Einwirkung des Kalis durch Verdünnung mit Alkohol zu mildern. Am besten nimmt man das Erwärmen auf einem erhitzten Sandbade vor und entfernt die Lampen in der Nähe, damit sich die massenhaft entwickelten Alkoholdämpfe nicht entzünden können; Anwendung einer Retorte mit Kühlrohr kann ich nicht empfehlen, weil das Uebersteigen der dickflüssigen Masse fast unvermeidlich ist. Sobald die Reaktion eingetreten ist, nimmt man Kolben oder Becherglas von der Wärmequelle weg, worauf der Inhalt so lange von selbst fortsiedet, bis die Einwirkung vollendet ist, fügt alsdann, um ganz sicher zu gehen, noch etwas Kalilösung hinzu und kocht einige Minuten damit auf dem Sandbad. Beim Erkalten bildet sich ein Krystallbrei, der aus braunen, oft zolllangen, haarähnlichen Nadeln besteht, deren Reinigung aber nur auf umständliche Weise — (durch Waschen mit Wasser und vier bis fünfmaliges Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle und ebenso häufiges Umkrystallisiren) — zu bewerkstelligen ist. Auf diese Weise erhält man blassgelbe Krystallnadeln von schönem Seideglanz, die sich in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol nur wenig, leichter dagegen in siedendem auflösen.

Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_8Cl_2N_2O$, welche dem Dichlorazoxybenzol angehört.

Theorie.		Versuch.		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	53,93	54,27	54,02	—
Wasserstoff	3,00	3,32	3,17	—
Stickstoff	10,49	—	—	—
Chlor	26,59	—	—	26,47
Sauerstoff	5,99	—	—	—
	<hr/> 100,00			

Die Struktur dieses Körpers ergibt sich aus der Formel:

Sein Schmelzpunkt liegt bei 155—156°, stärker erhitzt verdampft er und sublimirt unzersetzt.

Bei der Einwirkung der Kalilösung auf Chlornitrobenzol bilden sich ausser dem die Hauptmasse ausmachenden Dichlorazoxybenzol noch jene ölarartigen, aromatisch riechenden und nicht krystallisirbaren Produkte von rother Farbe, wie sie auch bei der Behandlung des nicht chlorirten Nitrobenzols mit alkoholischem Kali entstehen. Wasser löst einen Theil dieser Stoffe auf und färbt sich dadurch dunkelroth, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich jedoch das Gelöste fast vollständig wieder aus.

Die flüssige (β) Modifikation des Chlornitrobenzols, welche durch öfteres Erstarrenlassen in einer Kältemischung, Abpressen und Ausziehen mit Alkohol in reinem Zustande dargestellt worden war, lieferte bei der Behandlung mit Alkohol und Kali zwar immer geringe Mengen ganz desselben Dichlorazoxybenzols, wie bei Anwendung der festen, bei 83° schmelzenden, Modifikation, doch war die Reaktion bei Weitem nicht so lebhaft und selbst bei wiederholtem Kochen mit überschüssiger Kalilösung blieb immer noch unverändertes Chlornitrobenzol zurück. Es scheint somit die flüssige Modifikation desselben kein besonderes Azoderivat zu liefern und das erhaltene Dichlorazoxybenzol stammte wohl von einer geringen Menge der festen (α) Modifikation, welche noch im flüssigen Chlornitrobenzol enthalten war, obwohl dasselbe den richtigen Schmelzpunkt (+ 15°) zeigte; desto bedeutender war aber die Bildung von flüssigem Chloranilin, das in der Kälte nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Dichlorazoxybenzol lässt sich leicht nitriren. Beim Eintragen in erwärmte rauchende Salpetersäure löst es sich unter schwacher Entwicklung rother Dämpfe, und beim Abkühlen oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich der hellgelbe Nitrokörper aus, den man nach dem Waschen mit Wasser in kochendem Alkohol löst und welcher alsdann beim Erkalten filzähnliche Flocken liefert, die aus kleinen Nadelchen gebildet sind; selbst bei noch so langsamem Abkühlen der Lösung gelang es nicht grössere Krystalle darzustellen. Die Analyse dieses Körpers gab Zahlen, welche der Zusammensetzung eines Dichlormononitroazoxybenzols entsprechen, d. h. des Dichlorazoxybenzols, in welchem nur 1 At. H durch die Nitrogruppe ersetzt ist.

Theorie.		Versuch.		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	46,15	46,44	—	—
Wasserstoff	2,24	2,49	—	—
Chlor	22,76	—	22,60	22,66
Stickstoff	13,46	—	—	—
Sauerstoff	15,39	—	—	—
	100,00			

Ein Dichlordinitroazoxybenzol würde dagegen 40,34 pCt. C, 1,68 pCt. H und 19,61 pCt. Cl verlangen.

Der neue Körper würde sonach mit folgender Formel zu versehen sein:

Eigenthümlich ist es, dass nur eine einzige Nitrogruppe in das Molekül eingetreten ist, während doch keine Gründe vorliegen, weshalb sich der eine Benzolkern leichter nitriren sollte wie der andere; übrigens erhielt auch schon Zinin analoge Verbindungen beim Nitriren des nicht chlorirten Azoxybenzols.*)

Es gelang ihm nämlich zwei isomere Mononitroazoxybenzole darzustellen, deren Verschiedenheit aber keinesfalls darin beruhen kann, dass die Nitrogruppe in verschiedene Benzolkerne eingetreten ist, weil hierdurch die relative Lage jener Gruppe im Molekül nicht verändert wird.

Das Dichlormononitroazoxybenzol schmilzt bei 134° und ist in Wasser gar nicht, in kaltem und selbst in siedendem Alkohol nur äusserst schwer löslich; es besitzt schönen Seideglanz und zeichnet sich durch bedeutende Biegsamkeit seiner Krystallnadeln aus, wodurch das Pulvern derselben sehr erschwert wird. Reduktionsversuche des Körpers mit alkoholischem Schwefelammonium scheinen befriedigende Resultate zu liefern, doch ist es schwierig, die wahrscheinlich entstehende Amidoverbindung rein zu erhalten. Weitere Versuche werden hoffentlich zu günstigem Ergebniss führen.

Sehr interessant ist das Verhalten des Dichlorazoxybenzols zu rauchender Schwefelsäure. Meine Erwartungen, eine Sulfosäure sich bilden zu sehen, wurden nicht erfüllt, dagegen entstand beim Eintragen der trockenen Substanz in rauchende Schwefelsäure eine beträchtliche Wärmeentwicklung, die Krystalle lösten sich und die schwarzrothe Flüssigkeit nahm einen sehr schönen grüngoldnen metallischen Reflex an, wie er auch den Anilinfarbstoffen eigenthümlich ist. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche nach dem Waschen mit Wasser in siedendem Alkohol gelöst wurden und durch mehrmaliges Kochen dieser Lösung mit Thierkohle endlich ein reines Produkt gaben, das in langen rothgelben Nadeln krystallisirte.

Die Vermuthung lag nahe, dass die Schwefelsäure wasserentziehend auf das Molekül des Dichlorazoxybenzols gewirkt haben möchte, wodurch ein Dichlorazophenylen entstanden sein würde, dessen

nur durch H_2O unterscheidet. Die Analysen ergaben aber, dass die Schwefelsäure nicht in dieser Weise gewirkt hatte, sondern dass nur 1 Atom O abgespalten wurde und aus dem Dichlorazoxybenzol Dichlorazobenzol entstanden war.

Theorie.		Versuch.			
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	57,37	57,12	57,58	—	—
Wasserstoff	3,18	3,32	3,50	—	—
Chlor	28,29	—	—	28,01	28,12
Stickstoff	11,16	—	—	—	—
	100,00				

Dieser Körper, das Dichlorazobenzol, schmilzt bei 183° , löst sich nicht in Wasser und wenig in kaltem Alkohol, dagegen leichter in siedendem und krystallisirt alsdann beim Erkalten in langen gelbrothen Nadeln, welche jedoch jenen grün metallischen Reflex nicht besitzen, der bei der Darstellung dieses Körpers aufgetreten war. Die Wirkungsweise der Schwefelsäure erscheint einigermaßen auffallend, und es ist nur anzunehmen, dass das Dichlorazobenzol nicht der einzige Körper ist, der bei jener Reaktion aus dem Dichlorazoxybenzol entsteht. Die Ausbeute ist keine allzuer geringe, doch bilden sich immerhin beträchtliche Mengen von Farbstoffen und anderen nicht krystallisationsfähigen Körpern; möglich also dass der austretende Sauerstoff von einer dieser Verbindungen in Anspruch genommen wird.

Genau derselbe Körper bildet sich auch auf andere Weise aus Dichlorazoxybenzol, nämlich durch Destillation desselben mit alkoholischem Kali, wie dies auch die Analogie mit Azoxybenzol nicht anders erwarten liess.

Wenn man festes Chlornitrobenzol mit alkoholischer Kalilösung erwärmt und nach beendeter Reaktion die Flüssigkeit in einer Retorte der Destillation unterwirft, so geht zunächst der Alkohol über, auf einmal aber wirkt das geschmolzene Kali äusserst heftig auf das bereits gebildete Dichlorazoxybenzol ein, dichter rothgelber Rauch füllt Kühlrohr und Vorlage an und im Nu ist der ganze Rückstand in der Retorte in poröse Kohle verwandelt. Dicke Rinden eines gelbrothen Sublimats überziehen die Innenwände des Kühlrohrs und der Vorlage, während gleichzeitig bei der Destillation weissgelbe Oeltropfen übergehen, welche bei näherer Untersuchung als Chloranilin erkannt wurden. Durch Lösen in Salzsäure, Füllen mit Natronlauge und Schütteln mit

Aether wurde dasselbe rein erhalten und krystallisirte alsdann leicht in der bekannten oktaëderähnlichen Form. Der Schmelzpunkt dieses Körpers war 64° und er ist daher identisch mit dem Chloranilin, das von Hrn. A. W. Hofmann aus Chlorisatin und später von Hrn. Sokoloff bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf festes Chlornitrobenzol erhalten worden ist.

Bei jener bedeutenden Reaktion während der Destillation des Chlornitrobenzols mit Kali ist das Auftreten nicht unbeträchtlicher Mengen von Ammoniak nicht auffallend, sondern findet seinen Grund einfach in der tiefergehenden Zersetzung vorhandener stickstoffhaltiger Körper. Natürlich ist unter solchen Umständen die Ausbeute des gewünschten Destillationsprodukts nur eine verhältnissmässig geringe, doch wird auch in diesem Falle Hrn. Rasenack's Vorschrift, bei der Darstellung des Azobenzols Kochsalz vor der Destillation zuzusetzen,*) mit Vortheil angewandt werden können. Die erhaltenen gelbrothen Krystallrinden werden zur Entfernung des Chloranilins mit Salzsäure und Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse des so erhaltenen Körpers gab 57,64 pCt. Kohlenstoff und 3,31 pCt. Wasserstoff; Zahlen, die wie vorausszusehen war, vollständig mit der Zusammensetzung des Dichlorazobenzols harmoniren, denn dieses verlangt 57,37 pCt. Kohlenstoff und 3,18 pCt. Wasserstoff. Die Krystalle bilden röthlich-gelbe Nadeln, welche bei 183° schmelzen und überhaupt mit dem durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Dichlorazoxybenzol entstandenen Produkte vollkommen identisch sind.

Die Wirkung reducirender Agentien, wie Schwefelammonium in *statu nascendi* auf eine alkoholische Lösung des Dichlorazobenzol habe ich auch zum Gegenstand der Untersuchung gemacht und dabei weisse Krystallnadeln erhalten, die wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzol sind, doch liess der Mangel an Material keine ferneren Prüfungen zu.

Ich beabsichtige die vorliegende Arbeit fortzusetzen, und namentlich auch auf die analogen Bromverbindungen auszudehnen, um dann weiter auch die entsprechend substituirten Azoderivate der Toluolreihe, welche selbst noch wenig bekannt sind, in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

244. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber die Einwirkung des Natriums auf chlorirte Nitroverbindungen.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXIX; eingegangen am 17. Novbr.)

Die vorstehende Mittheilung des Herrn K. Heumann erinnert uns an einige ältere unvollendet gebliebene Versuche, welche theil-

*) Diese Berichte. 1872. S. 365.