

448. K. Auwers: Ueber die Constitution der Oxyazokörper.
(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Ueber die Constitution der Oxyazokörper bestehen noch Meinungsverschiedenheiten. Eine Reihe von Forschern hält an der ursprünglichen Ansicht fest, dass sämtliche Oxyazoverbindungen, ihrem Namen entsprechend, Phenole von Azokörpern sind. Demgegenüber fasst sie H. Goldschmidt¹⁾ ohne Unterschied als Chinonhydrazone auf. In jüngster Zeit endlich hat Mc. Pherson²⁾ auf Grund neuer Versuche die Meinung ausgesprochen, dass die Paraverbindungen Phenole, die Orthoderivate aber Hydrazone seien.

In Gemeinschaft mit Hrn. K. Orton, dem ich für seine ebenso eifrige, wie werthvolle Mitarbeit meinen besten Dank ausspreche, habe ich versucht, durch kryoskopische Untersuchung einer grösseren Zahl von Oxyazokörpern in Naphtalin einen Beitrag zur Lösung dieser Streitfrage zu liefern. Die Arbeit wird ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden; hier möge nur kurz das Resultat mitgetheilt werden.

Zur Untersuchung kamen 20 Paraoxyazokörper und 12 Orthoderivate. Sämmtliche Paraverbindungen waren kryoskopisch mehr oder weniger abnorm. Zum Vergleich wurden einige unzweifelhafte Hydrazone in derselben Weise geprüft. Diese verhielten sich, wie zu erwarten war, kryoskopisch normal. Auf Grund der früher von mir³⁾ aufgefundenen gesetzmässigen Beziehungen zwischen dem kryoskopischen Verhalten von Phenolen und ihrer Constitution ergibt sich aus diesem Befund mit Sicherheit, dass die Paraoxyazokörper Hydroxylverbindungen sind.

Im Gegensatz dazu erwiesen sich alle untersuchten Orthooxyazokörper als kryoskopisch normal. Daraus darf mit grosser Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, dass diese Substanzen keine Phenole, sondern Hydrazone von Orthochinonen sind.

Die kryoskopische Forschung führt also zu dem gleichen Ergebnisse wie Mc. Pherson's chemische Untersuchung. Bemerkt sei noch, dass ursprünglich auch Goldschmidt⁴⁾ aus Versuchen über die Einwirkung von Phenylcyanat auf Oxyazokörper ähnliche Schlüsse gezogen hat.

Der mitgetheilte Constitutionsnachweis gilt, wie hervorgehoben werden möge, nur für die freien Oxyazoverbindungen. Salze und Aether der Orthoderivate können im Gegensatz zu den Stammsubstanzen der Phenolform angehören, was in einzelnen Fällen bereits

¹⁾ Diese Berichte 24, 2300; 25, 1324. ²⁾ Diese Berichte 28, 2414.

³⁾ Diese Berichte 28, 2878; Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 595.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 487.

mit Sicherheit bewiesen worden ist.¹⁾ Es bestehen somit bei den Orthooxyazokörpern ganz ähnliche Verhältnisse wie bei zahlreichen anderen desmotropen Verbindungen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

444. F. Kehrmann und Eduard Bauer: Ueber die Einwirkung von Schwefelnatrium auf 1.4-Nitrochlorbenzol²⁾.

(Eingegangen am 6. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind ausgeführt worden, um über die Natur einiger Substanzen ins Klare zu kommen, welche der Eine von uns gelegentlich einer bisher nicht veröffentlichten Arbeit über das Thiophenacetin beobachtet hat.

Die zur Darstellung von *p*-Nitrothiophenol nöthige Lösung von *p*-Nitrothiophenolnatrium wurde in der Weise erhalten, dass ein Mol.-Gew. Nitrochlorbenzol portionsweise mit einer alkoholischen Lösung von 1½ Mol.-Gew. Schwefelnatrium versetzt, und die dabei auftretende Erwärmung durch Kühlen mit kaltem Wasser gemässigt wurde.

Die dunkelrothbraune Flüssigkeit wurde dann mit soviel Wasser versetzt, dass ein erneuter Zusatz keine krystallinische Ausscheidung mehr hervorbrachte. Das gelbrothe, wässrig-alkoholische Filtrat enthielt das Natriumsalz des Nitrothiophenols und lieferte durch Erwärmen mit Bromäthyl am Rückflusskühler das entsprechende Phenetol, während Krystallisationsversuche des hellgelben krystallinischen Niederschlages bald ergaben, dass ein Gemisch verschiedener Körper vorlag, über deren Natur die folgenden Versuche Aufschluss gegeben haben.

A. Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.

Durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salzsäure ging ein Theil mit hellgelber Farbe in Lösung. Ammoniak fällte daraus eine citronengelbe flockige Base, welche sich nach dem Trocknen und wiederholten Umkrystallisiren aus Benzol in centimeterlange, orange-farbene Prismen mit bläulichem Flächenschimmer verwandelte. Die qualitative Untersuchung derselben ergab die Abwesenheit von Chlor, dagegen die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$.

Procente:	C 58.59,	H 4.06,	N 11.38,	S 13.01.
Gef. •	» 58.64, 58.69,	» 4.39, 4.36,	» 11.52, 11.44,	• 13.13.

¹⁾ Vgl. z. B. Jacobson und Piepenbrink, diese Berichte **27**, 2712.

²⁾ Die Einwirkung von Schwefelkalium auf *p*-Nitrochlorbenzol ist von C. Willgerodt studirt worden. Derselbe entdeckte das *p*-Nitrothiophenol und das zugehörige Disulfid (diese Berichte **18**, 331).