

gebend sein können, welche in der unmittelbaren Nähe des asymmetrischen Complexes sich befinden; alle anderen sind dagegen ohne oder fast ohne Bedeutung. Jenseits gewisser Grenzen wird somit weiterer Eintritt der  $\text{CH}_2$ -Gruppen keine merklichen Veränderungen in den Werthen von  $[\text{M}]_D$  verursachen können. Eine andere praktische Folgerung, welche sich aus demselben Gesetze ergibt, besteht darin, dass es unumgänglich nothwendig ist, um eine vergleichbare optische Untersuchung verschiedener inactiver Atome resp. Radicale auszuführen, dieselben möglichst unmittelbar an den betreffenden asymmetrischen Complex zu binden, wenn man nicht Gefahr laufen will, die Wirkung des zu untersuchenden Substituenten mit derjenigen der Atomgruppen, welche ihn von dem asymmetrischen Complex abtrennen, zu verwechseln.

Das bisher nur in qualitativer Form aufgestellte Stellungsgesetz zu präcisiren und dasselbe in verschiedenen Fällen zu prüfen, soll die nächste Aufgabe meiner Untersuchungen werden. Von besonderem Interesse ist für mich auch das optische Studium solcher (namentlich der metallorganischen) Verbindungen<sup>1)</sup>, in welchen verschiedene Atome unmittelbar mit dem activen Theile des Moleküls verbunden sind. In solchen Fällen sind besonders starke, und was noch wichtiger ist, unter einander vergleichbare Veränderungen im Drehungsvermögen zu erwarten. Somit wird auch die Entscheidung der Frage über den Zusammenhang des »optischen Aequivalentes« eines chemischen Elements mit der Stellung desselben im periodischen System ermöglicht.

**292. J. T. Hewitt und H. E. Stevenson: Ueber einige von Wroblewski's Bromparatoluidin ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ , 1 : 3 : 6)<sup>2)</sup> ableitbare Azophenole.**

[IV. Mittheilung von J. T. Hewitt über Azoverbindungen.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Wir werden hier in aller Kürze einige Verbindungen beschreiben, welche wir zur Indulinbildung benutzt haben.

**Bromtoluolazophenol,**

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  ( $\text{Br} : \text{CH}_3 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6$ ).

60 g Bromtoluidinchlorhydrat werden in heisser verdünnter Salzsäure (70 g Salzsäure von 36 pCt. und 500 ccm Wasser) gelöst, schnell unter Umschwenken erkalten gelassen — man sorgt für mög-

<sup>1)</sup> Diesbezügliche Untersuchungen einiger Quecksilberverbindungen sind bereits in Angriff genommen.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 168, 183.

lichst feine Vertheilung des sich ausscheidenden Salzes —, durch Hinzufügen von Eisstückchen auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt und durch Einfließenlassen einer Lösung von 23 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser diazotirt. Um Harzausscheidung zu vermeiden, darf man die Temperatur nicht über  $0^{\circ}$  steigen lassen. 10 Minuten, nachdem alles Nitrit zugegeben ist, wird die Diazolösung langsam in eine aus 27 g Phenol, 80 g Aetzkali und 600 ccm Wasser bereitete, ebenfalls auf  $0^{\circ}$  gekühlte Lösung einfließen gelassen. Ist die Kuppelung beendet, so filtrirt man vom Diazokörper ab und schlägt das Azophenol im Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure nieder. Das Azophenol wird durch Auflösen in Eisessig und Ausspritzen mit Wasser gereinigt; es wird so in sehr schönen hellgelben Blättchen vom Schmp.  $104^{\circ}$  <sup>1)</sup> gewonnen. Die Analyse zeigte die Anwesenheit von einem halben Molekül Wasser.

$(C_{13}H_{11}BrN_2O)_2 \cdot H_2O$ . Ber. C 52.00, H 4.00, N 9.33.

Gef. » 51.70, » 3.93, » 9.94.

Wird die Substanz auf  $70^{\circ}$  gehalten, so geht sie in die rothe wasserfreie Modification über; wegen der schon beim Orthochlorbenzolzazophenol <sup>2)</sup> gemachten Erfahrung haben wir auf eine Analyse verzichtet. Die Substanz ist in Aceton, Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich, löslich in Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Toluol, wird aber nur wenig von Schwefelkohlenstoff und Ligroin aufgenommen.

Das Acetat,  $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OCOCH_3$ , wird durch einstündiges Kochen mit dem fünffachen Gewicht an Essigsäureanhydrid erhalten. Gelbe Krystalle vom Schmp.  $84-85^{\circ}$  aus Alkohol; in den meisten organischen Solventien löslich.

$C_{15}H_{13}BrN_2O_2$ . Ber. C 54.05, H 3.90.

Gef. » 54.05, » 3.78.

Das Benzoat,  $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OCOC_6H_5$ , nach Schotten-Baumann hergestellt, scheidet sich aus siedendem Alkohol in rothen Nadeln vom Schmp.  $137-139^{\circ}$  aus.

$C_{20}H_{15}BrN_2O_2$ . Ber. C 60.76, H 3.80, N 7.09.

Gef. » 60.50, » 4.08, » 7.95.

Das Benzolsulfonat,  $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , wird durch Schütteln der alkalischen Lösung des Azophenols mit Benzolsulfochlorid bereitet. Orange Blättchen vom Schmp.  $115^{\circ}$  aus Alkohol.

$C_{19}H_{15}BrN_2SO_3$ . Ber. S 7.42. Gef. S 7.71.

Das Bromtoluolazophenol liefert ferner ein Chlorhydrat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine benzolische Lösung; dasselbe wird leicht durch Wasser, unter Bildung der wasserhaltigen Modification, zersetzt.

<sup>1)</sup> Uncorrigirt, wie sämtliche Schmelzpunkte in dieser Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 799.

Das Baryumsalz des Azophenols ist aus viel heissem Wasser umkrystallisirbar.

Bromtoluolazo- $\alpha$ -naphtol,  $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , wurde durch Eingiessen einer diazotirten Lösung des Bromtoluidinchlorhydrats in eine alkalische Lösung von  $\alpha$ -Naphtol nur in schlechter Ausbeute gewonnen. Aus 20 g des Chlorhydrats erhielten wir nur 7 g des reinen Azokörpers neben 18 g der Disazoverbindung. Die von letzterer abfiltrirte Lösung wurde mit Säure versetzt, das gewaschene und getrocknete Azophenol in Chloroform aufgenommen und mit Ligroin als schöne dunkelrothe Krystalle vom Schmp.  $160^\circ$  ausgefällt. Wahrscheinlich würde man nach dem Verfahren von Witt und Dedichen<sup>1)</sup> eine bessere Ausbeute erzielen, die Methode hat sich bei der Herstellung von *o*-Chlorbenzolazo- $\alpha$ -naphtol vorzüglich bewährt.

$C_{17}H_{13}BrN_2O$ . Ber. N 8.21. Gef. N 8.10.

Das Azonaphtol wird sehr leicht von Aceton, Aether, Benzol und seinen Homologen, Chloroform und Schwefelkohlenstoff aufgenommen, wird auch von Aethylalkohol, Anilin, Eisessig und Nitrobenzol gelöst, ist aber in Ligroin nur spurenweise löslich.

Das Acetat,  $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OCOCH_3$ , scheidet sich aus Alkohol als kleine braune Krystalle vom Schmelzpunkt  $155^\circ$  aus.

$C_{19}H_{15}BrN_2O_2$ . Ber. C 59.53, H 3.92.

Gef.  $\gamma$  60.22,  $\delta$  4.25.

Das Benzoat,  $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OCOC_6H_5$ , wurde in schlechter Ausbeute nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren erhalten. Dunkle glänzende Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt  $150^\circ$ .

$C_{24}H_{17}BrN_2O_2$ . Ber. C 64.72, N 3.82.

Gef.  $\alpha$  64.94,  $\gamma$  4.02.

Bromtoluolazosalicylsäure,

$C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$ ,

wird durch Eingiessen von diazotirtem Bromtoluidin in eine alkalische Salicylsäurelösung in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte die Säure den Schmp.  $228^\circ$ .

$C_{14}H_{11}BrN_2O_3$ . Ber. N 8.36. Gef. N 9.00, 8.69.

Die neutrale Lösung der Säure giebt mit Metallsalzen folgende Niederschläge: mit Silbernitrat einen braungelben, mit Bleinitrat einen blassgelben, krystallinischen, mit Mercurinitrat einen blassgelben, mit Mercurichlorid einen gelben, mit Kupfersulfat einen braungelben, mit Ferrichlorid einen schwarzen und mit Magnesiumsulfat, Chlorcalcium und Chlorbaryum hellgelbe, krystallinische Niederschläge.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2655.

Der Methylester,  $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOCH_3$ , wurde durch fünfstündiges Kochen von 1 g Säure, 10 ccm Methylalkohol und 1 g concentrirter Schwefelsäure unter Rückfluss erhalten. Der auf übliche Weise gereinigte Ester schmilzt bei  $134^0$  und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.

$C_{15}H_{13}BrN_2O_2$ . Ber. C 51.58, H 3.72.

Gef. » 52.04, » 3.19.

Der Aethylester,  $C_6H_3Br(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOC_2H_5$ , auf entsprechende Weise hergestellt, schmilzt bei  $116^0$  und besteht aus langen gelben Nadeln, welche ebenfalls in den meisten Solventien löslich sind.

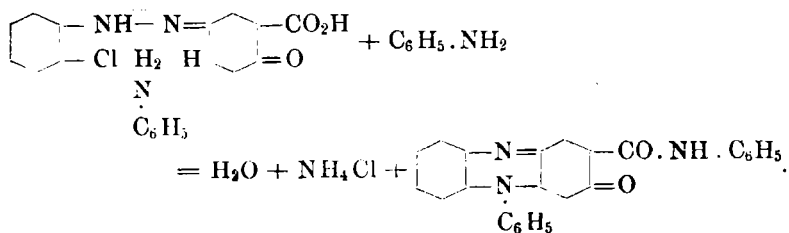
East London Technical College.

### 293. J. T. Hewitt und H. E. Stevenson:

#### Die Einwirkung von $\alpha$ -Naphtylamin auf Bromtoluolazosalicylsäure.

(Eingegangen am 25. Juni.)

In einer vor zwei Jahren in der englischen Chemical Society<sup>1)</sup> mitgetheilten Abhandlung haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Anilin auf  $o$ -Chlorbenzolazosalicylsäure beim Siedepunkte des ersteren ein Körper entsteht, welchem wir, seiner Zusammensetzung und Unlöslichkeit in Alkalien nach, die Constitution eines Aposafranon-carbonsäureanilids zuertheilt haben. Da wir keine dem Azophenin entsprechende Substanz beobachten konnten und Chlorammonium unter den Reactionsproducten in reichlicher Menge fanden, so glaubten wir die Entstehung des Anilids durch folgendes Formelbild, in welchem wir die Azosäure nach der tautomereren Chinonhydrazonformel schrieben, veranschaulichen zu dürfen:



Wird indessen eine dem Azophenin entsprechende, aber nicht isolirbare Substanz gebildet, so kann man die Reaction ohne eine Veränderung der von Fischer und Hepp dem Azophenin zuertheilten

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1257.