

hinzufügt und dann das Ganze einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die zunächst hellgelbe Flüssigkeit nimmt schnell die rothorange Farbe des [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure- β -phenylhydrazon-Natriums an, aus der man das orangerothe Azohydrazon durch Essigsäurezusatz abscheiden kann. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und geht erst durch längeres Erhitzen in sauren Lösungen, am leichtesten beim Kochen mit Eisessig, in das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon vom Schmp. 199° über. Diese Eigenschaften beweisen auf's Neue, dass von einer Aufspaltung des Pyrazolonringes beim Kochen mit Natronlauge keine Rede sein kann, und dass dessen Alkalilöslichkeit nur durch den sauren Charakter seines Methinwasserstoffes bedingt sein wird.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure- β -phenylhydrazon löst sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, Zusatz von Eisenchlorid macht sie grünlich. Es wird von verdünnter (einprocen-tiger) Natronlauge mit rothvioletter Farbe aufgenommen. Da durch Einleiten von Kohlensäure die Farbe nach bräunlich-gelb umschlägt, ohne dass Ausfällen der Säure stattfindet, so kann diese verstärkte Acidität der Carboxylgruppe gegenüber dem [Anilin-azo]-acetessigsäure- β -phenylhydrazon nur auf Rechnung der Nitrogruppe geschoben werden. Essigsäurezusatz fällt die Säure als orangefarbenes Krystall-pulver aus.

0.1305 g Sbst.: 24.6 com N (731 mm, 19°).

$C_{16}H_{15}N_5O_4$. Ber. N 20.53. Gef. N 20.82.

27. Eug. Bamberger, H. Büsdorf und B. Szolayski: Ueber die Einwirkung von Chlor- und Brom-Wasserstoff auf Nitrosoalphylen.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Concentrirtre Schwefelsäure erzeugt aus Nitrosoalphylen, wie un längst¹⁾ berichtet wurde, aldolartige Polymerisationsprodukte vom Formeltypus $\text{Alpha}^1 \cdot N < \text{Alpha}^{\text{OH}}_2 \cdot \text{NO}$, aus Nitrosobenzol z.B. *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N < \text{OH}_{C_6H_4 \cdot NO}$. Eine derartige Wirkungsweise ist den Haloäsuren nicht eigen. Wir berichten im Folgenden zunächst über diejenige des Chlor- und Bromwasserstoffs auf Nitrosobenzol und *p*-Nitrosotoluol.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1513.

Das erstere wird in ein Gemisch folgender Substanzen umgewandelt:

Durch Chlorwasserstoff in

<i>p</i> - <i>p</i> -Dichlorazoxybenzol	<i>p</i> -Chloranilin
2.4.6-Trichloranilin	<i>p</i> -Chlorphenylhydroxylamin
2.4-Dichloranilin	Harze, Farbstoffe

Durch Bromwasserstoff in

<i>p</i> - <i>p</i> -Dibromazoxybenzol	<i>p</i> -Bromanilin
2.4.6-Tribromanilin	<i>p</i> -Bromphenylhydroxylamin
2.4-Dibromanilin	Harze, Farbstoffe, Kresole.

Um einen Einblick in das Wesen der Reaction zu erhalten, haben wir nicht nur den Haupt- und End-Producten, sondern vor Allem auch den Nebenvorgängen und Zwischenphasen unsere Aufmerksamkeit zugewendet; vor einem Uebersehen suchten wir uns dadurch zu schützen, dass wir die nämliche Umsetzung unter verschiedenartigen äusseren Bedingungen studirten — in benzolischer, alkoholischer, chloroformischer Lösung, in wässriger, »concentrirter«, und in bei 0° gesättigter Säure, denn es zeigte sich bald, dass Reactionen, welche bei Verwendung des einen Solvens die untergeordnete Rolle accessoriischer Nebenerscheinungen spielten, in einem anderen Lösungsmittel zu scharf hervortretenden Hauptprocessen wurden. Demselben Zweck eines tieferen Verständnisses für die Aufeinanderfolge der einzelnen Phasen diente ferner eine parallel laufende Untersuchung über die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf *p*-Chlor- und *p*-Brom-Phenylhydroxylamin, deren Nothwendigkeit sich aus dem Folgenden von selbst ergeben wird. Ueber die Ergebnisse derselben soll später in Gemeinschaft mit den HHrn. Dewas und Stiegelmann in einer besonderen Mittheilung Bericht erstattet werden¹⁾.

Nitrosobenzol und Chlor- bzw. Bromwasserstoff

wirken in dreierlei Sinne auf einander ein:

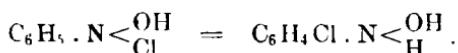
I.

Nitrosobenzol vereinigt sich aldolartig mit den Elementen der Salzsäure:



¹⁾ Vgl. die Dissertationen von A. Stiegelmann (Strassburg, 1896) und Dewas (noch ungedruckt). Ferner: Vierteljahrsschrift der Zürcher Naturforscher-Gesellschaft 41 (1896), 181.

Das Additionsproduct — Phenylchlorhydroxylamin — ist aber nicht isolirbar, denn es isomerisirt sich spontan zu *p*-Chlorphenylhydroxylamin:



Dass letzteres als Zwischenproduct auftritt, konnte thatsächlich nachgewiesen werden. In alkoholischer oder wässriger Lösung ist es freilich unter der schnell verändernden Einwirkung nachströmenden Chlorwasserstoffs von so kurzer Existenzdauer, dass seine Isolirung als besonderer Glücksfall zu betrachten ist und daher nur in Ausnahmefällen gelang; vollzieht sich die Reaction dagegen in Benzol — letzteres schützt das in ihm unlösliche Chlorphenylhydroxylaminsalz vor allzu raschem Angriff der Säure —, so kann die Hydroxylaminbase ohne Schwierigkeit als Durchgangsetappe festgehalten und als solche oder in Form von Derivaten agnosirt werden.

Keinesfalls aber vermag sie sich in grösserem Betrage anzuhäufen, denn sie wird, wie besondere Versuche lehrten, durch Chlorwasserstoff zur Hauptsache in asymmetrisches Dichloranilin, in geringerem Maasse in Trichloranilin, Monochloranilin und Dichlorazoxybenzol übergeführt, deren quantitatives Verhältniss ein mit der Versuchsanordnung wechselndes ist. In Uebereinstimmung mit diesem Befund haben wir aus der Reaction zwischen Nitrosobenzol und Salzsäure neben oder auch statt *p*-Chlorphenylhydroxylamin alle eben genannten Zersetzungspoducte des letzteren hervorgehen sehen. In sämtlichen Fällen — ausser, wenn wässrige, bei 0° gesättigte Säure verwendet wurde — erschien als weitaus vorwaltendes Hauptproduct *p*-*p*-Dichlorazoxybenzol, in welches sich das gechlorte Phenylhydroxylamin erfahrungsgemäss mit auffallender Leichtigkeit umwandelt; nächst ihm kam 2,4-Dichloranilin.

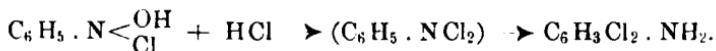
Die Ergebnisse der parallel laufenden Untersuchungen über Nitrosoalphyle einerseits und über *p*-Halogenalphylhydroxylamine andererseits bezüglich ihres Verhaltens gegen Chlor- und Bromwasserstoff befinden sich im Grossen und Ganzen in erwünschter Uebereinstimmung; der einzige erwähnenswerthe Unterschied liegt in der Thatsache, dass — abgesehen von dem schon erwähnten Ausnahmefall — das Dichlorazoxybenzol aus Nitrosobenzol in ausserordentlich viel grösserem Procentsatz entstand, als aus *p*-Chlorphenylhydroxylamin. Wir legen diesem Differenzpunkt indess kein allzugrosses Gewicht bei, da wir uns mehrfach überzeugten, dass die letztgenannte Base — offenbar unter der Einwirkung ganz geringfügiger, so zu sagen fermentartig wirkender Beimengungen — fast vollständig in Dichlorazoxybenzol übergeht, während sie diese Veränderung in reinem Zustand ungleich schwieriger erfährt. Insbesondere das aus Nitrosobenzol mittels Chlorwasserstoff gewonnene Chlorphenylhydroxylamin pflegte einen der-

artigen, die Dichlorazoxybenzolbildung begünstigenden Fremdkörper zu enthalten; es¹⁾ ging uns bisweilen unter der Hand in die Azoxyverbindung über. Kein Wunder daher, wenn diese im Allgemeinen das Hauptprodukt der Reaction darstellte.

Die Entstehung von Chlorphenylhydroxylamin aus Nitrosobenzol und Salzsäure erinnert an den unter ähnlichen Bedingungen stattfindenden und vielleicht analog zu deutenden Uebergang von Benzo-chinon in Monochlorhydrochinon.

II.

Das aus Nitrosobenzol zunächst erzeugte Phenylchlorhydroxylamin (s. oben) wird, bevor es Zeit zur Umlagerung in *p*-Chlorphenylhydroxylamin findet²⁾, durch weitere Einwirkung von Chlorwasserstoff in Exodichloranilin übergeführt; letzteres isomerisiert sich spontan zum 2.4-Dichloranilin:



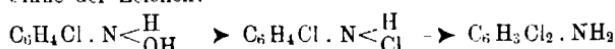
Dieser Vorgang findet in um so grösserem Umfange statt, in je concentrirterer Form und in je grösserer Masse die Säure zur Wirkung gelangt; er wird daher zur Hauptreaction, wenn man das Nitrosobenzol in einen reichlichen Ueberschuss bei 0° gesättigten wässrigen Chlorwasserstoffs einträgt. Unter solchen Umständen konnten etwa 70 pCt. des Ausgangsmaterials an reinem Dichloranilin (neben kleineren Mengen Trichlor- und Monochlor-Anilin) isolirt werden.

III.

Die Salzsäure vereinigt die Eigenschaften des Wasserstoffs und des Chlors, d. h. sie tritt zugleich reducirend und chlorirend resp. oxydirend auf³⁾. Als Reductionsproducte dürften in erster Linie zu betrachten sein Phenylhydroxylamin (wohl auch Anilin) und Azoxy-

¹⁾ Oder genauer gesagt, Derivate desselben, wie das Azohydroxyamid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Das aus Nitrosobenzol und Bromwasserstoff erhaltenen *p*-Bromphenylhydroxylamin ging uns einmal beim blosen Umkristallisiren aus siedendem Benzol in *p*-*p*-Dibromazoxybenzol über. Näheres in der Dissert. von Szolayski, S. 79 und 86.

²⁾ Man kann natürlich auch annehmen, dass sich dieses zuerst bildet und dann im Sinne der Zeichen:



in Dichloranilin übergeht.

³⁾ Literaturzusammenstellung über diese Wirkungsart der Salzsäure bei Möhlau, diese Berichte 19, 2013.

benzol; ersteres wird durch fortgesetzte Salzsäurewirkung in *p*-Chloranilin, letzteres durch Chlor in Dichlorazoxybenzol verwandelt:

1. $C_6H_5 \cdot NO + H_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$.
- 1a. $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH + HCl = C_6H_4Cl \cdot NH_2 + H_2O$.
2. $2(C_6H_5 \cdot NO) + H_2 = C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5 + H_2O$.
- 2a. $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5 + 4Cl = C_6H_4Cl \cdot N_2O \cdot C_6H_4Cl + 2HCl$.

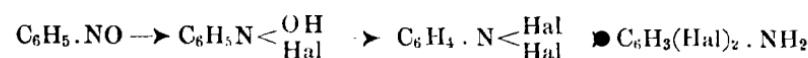
Wir sind der Ansicht, dass die unter III angeführte (bekanntlich auch bei der Reaction: Chinon-Chlorwasserstoff allgemein angenommene) Wirkungsart der Salzsäure — wofern sie hier überhaupt in Frage kommt — gegenüber den Processen I und II in den Hintergrund tritt. Die letzteren geben genügende Auskunft über die Entstehung der Chloraniline, des Chlorphenylhydroxylamins und des Dichlorazoxybenzols; wenn die Rolle des Chlorwasserstoffs als reducirend-chlorirendes Agens überhaupt in Erwägung gezogen wird, so geschieht es lediglich aus Analogiegründen, welche den beim *p*-Nitrosotoluol gemachten und unten besprochenen Erfahrungen entnommen sind.

Welcher von den erörterten, zwei bzw. drei Processen vorzugsweise eintritt, hängt von der Versuchsanordnung, z. B. von der Wahl des Lösungsmittels, ab. Der Umstand, dass sich die Umsetzung nicht ausschliesslich in einer Richtung bewegt, bedingt eine gewisse Mannigfaltigkeit der Reactionsproducte.

Unter letzteren finden sich fast in allen Fällen nicht unerhebliche, bisweilen sogar reichliche Mengen von Harzen und Farbstoffen, welche — da ihre Natur unaufgeklärt blieb — in obigen Erörterungen unberücksichtigt blieben. Uebrigens liegt auch in der Farbstoffbildung ein Hinweis auf das intermediäre Auftreten aliphatischer Hydroxylamine, da diese erfahrungsgemäss unter der Mitwirkung von Mineralsäuren in grünblaue, vielleicht indolinartige Substanzen überzugehen pflegen.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitrosobenzol ist derjenigen des Chlorwasserstoffs so analog, dass eine besondere Erörterung unnötig erscheint. Auch hier konnte die Zwischenphase — *p*-Bromphenylhydroxylamin — durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels, in welchem die Reaction vor sich ging, festgehalten werden.

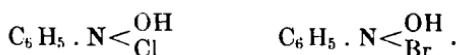
Dass sich die Halogenwasserstoffsäuren um so mehr im Sinne der Zeichen:



bethägigen, je stärker ihre Concentration und Masse ist, kam bei den Bromwasserstoffversuchen besonders prägnant zur Erscheinung, da diese Säure bei ihrer grösseren Wasserlöslichkeit in entsprechend höherer

Concentration zur Anwendung gelangen konnte, als Salzsäure. Eine bei 0° gesättigte wässrige Lösung lieferte denn auch mehr als 90 pCt. der Nitrosobenzolmenge an reinem 2,4-Dibromanilin.

Als primäre Producte der Einwirkung von Haloëdsäuren auf Nitrosobenzol figuriren in obigen Betrachtungen die aldolartig erzeugten Chlorstickstoffderivate:



Die Annahme ihres vorübergehenden Auftretens ist rein hypothetisch und bei der voraussichtlichen Isomerisationstendenz derartig negativ substituirter Ammoniakabkömmlinge experimentell wohl nicht direct controllirbar. Gleichwohl schien mir eine wenigstens indirekte Prüfung eines Versuches werth zu sein. In Erinnerung an die von Hinsberg¹⁾ ermittelte Thatsache, dass Alphylsulfinsäuren auf Nitrosokörper bisweilen gleichartig wirken wie Chlor- oder Bromwasserstoff, brachte ich Nitrosobenzol mit Paratolylsulfinsäure zusammen und erhielt tatsächlich das erwartete Additionsproduct, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, in Form weisser, glasglänzender, breiter Nadeln vom Schmp. 143—143.5°, welche sich identisch erwiesen mit dem von Bretschneider²⁾ auf anderem Wege dargestellten Paratolylsulfonylphenylhydroxylamin. Bretschneider gibt den Schmelzpunkt zu 142° an.

I. 0.1748 g Sbst.: 0.1520 g BaSO_4 .

II. 0.1306 g Sbst.: 6.2 ccm N (21°, 728 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSO}_3$. Ber. S 12.17, N 5.32.

Gef. » 11.93, » 5.16.

In dieser Thatsache erblicke ich eine experimentelle Stütze der oben ausgesprochenen Hypothese über das erste Product der Nitrosobenzol-Haloëdwasserstoff-Reaction.

Schliesslich noch einige Worte über das Gemisch von Trihalogen- und Monohalogen-Anilinen, welches die aus dieser Reaction hervorgehenden dihalogenirten Amine häufig zu begleiten pflegt:

Unsere anfängliche Vermuthung, dasselbe sei ein durch fortgesetzte Einwirkung der Mineralsäure aus Dichlor- bzw. Dibrom-Anilin im Sinne der Gleichung:



1) Diese Berichte 27, 3259; 28, 1315; 29, 2019, 2023.

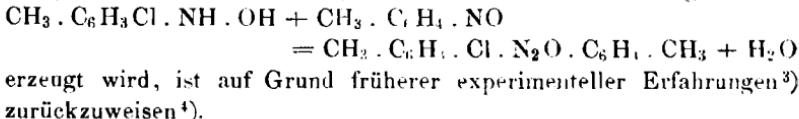
2) Journ. für prakt. Chem. 55, 302. Ich erwähne diese Versuche hier nur beiläufig, da ich später gemeinsam mit Hrn. Rising über die ziemlich complicit verlaufende Reaction zwischen Nitrosobenzol und *p*-Toluoëlsulfinsäure genauere Mittheilung machen werde.

erzeugtes Umwandlungsproduct, hat die daraufhin angestellte experimentelle Prüfung¹⁾ nicht bestanden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die fraglichen Basen ihre Entstehung den parahalogenirten Hydroxylaminen verdanken, denn eine besondere, von Hrn. Dewas ausgeführte und später mitzutheilende Versuchsreihe lehrte, dass *p*-Chlorphenylhydroxylamin unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs neben dem vorzugsweise entstehenden Dichloranilin kleinere Mengen Monochlor- und Trichlor-Anilin liefert und dass dieselbe Hydroxylaminbase durch Bromwasserstoff in ein Gemisch von Monochlordibromanilin, Monochlormanilin und Parachloranilin umgewandelt wird²⁾.

Die Reaction zwischen

p-Nitrosotoluol und Chlor- bzw. Bromwasserstoff

kann unter denselben Gesichtspunkten betrachtet werden wie diejenige des Nitrosobenzols. Wir können daher von einer besonderen Bemerkung absehen. Hervorzuheben ist nur eines: die oben unter III erörterte Wirkungsweise des Haloïdwasserstoffs, deren Heranziehung zur Erklärung des Nitrosobenzol-Verhaltens nicht durchaus nothwendig war, macht sich beim *p*-Nitrosotoluol in unbestreitbarer Weise geltend, denn nur so ist es verständlich, dass letzteres unter der Einwirkung der Haloïdsäuren neben Anderem ein Gemisch von *p*-Toluidin, *p,p*-Azoxytoluol und dessen Monohalogenabkömmlingen liefert. Die Annahme, dass Chlorazoxytoluol aus halogenisirtem Tolylhdroxylamin und Nitrosotoluol, etwa im Sinne der Gleichung:



Chlorwasserstoff übt also gegenüber Nitrosotoluol unter Anderem eine reducirend-chlorirende Wirkung aus; in gewissen Fällen — so in alkoholischer Lösung — ist dieselbe sogar vorherrschend.

Dass stärkstconcentrirt, wässrige Haloïdsäuren zur Hauptsache, entsprechend den Zeichen:

Alph. NO → Alph. N(Hal)₂ → (Hal)₂Alph^{III}. NH₂ dihalogenirte Aminbasen hervorbringen, liess sich beim Nitrosotoluol noch eindrücklicher, als beim Nitrosobenzol nachweisen; bei 0° gesättigte

¹⁾ Die Reaction findet jedenfalls nicht statt unter den hier in Frage kommenden Versuchsbedingungen. Vgl. Dissert. von Szolayski, S. 112.

²⁾ Ausserdem entsteht dabei auch *p,p*-Dichlor- bzw. Dibrom-Azoxybenzol.

³⁾ Bamberger und Renauld, diese Berichte 30, 2278 und Renauld's »Thèse« (1896).

⁴⁾ Vgl. auch B. Szolayski, »Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Nitrosobenzol und *p*-Nitrosotoluol«, Zürich 1898, S. 91.

Bromwasserstoffsäure ergab nicht weniger als 157 pCt. des angewendeten Nitrosoalphyls an reinem 2.4-Dibromanilin.

Unter den Nebenprodukten der Nitrosotoluolversuche begegneten wir einer Körperklasse — den Phenolen —, welche beim Arbeiten mit Nitrosobenzol nicht beobachtet wurde, obwohl sie auch da spurenweis entstanden sein mag. Fast bei sämmtlichen Versuchen liess sich ein Gemisch alkalilöslicher Produkte isoliren, welches — dem Geruch und den Reactionen nach zu urtheilen — aus *p*-Kresol und seinen Halogenabkömmlingen bestand. Zur Entwirrung dieses Gemenges reichten die verfügbaren Mengen nicht aus. Die Entstehung von Kresolen ist vermutlich auf die denitrosirende Wirkung der Mineralsäure,

$C_6H_4(CH_3) \cdot NO + HCl = C_6H_5 \cdot CH_3 + NOCl$,
zurückzuführen, welche auf diesem Wege das nötige Diazotirungsmaterial herbeischafft, um einen andern Theil des Nitrosotoluols in Diazotoluolsalz zu verwandeln; letzteres giebt dann Veranlassung zur Bildung von Kresol und — vgl. unter III. — von gechlorten Kresolen. Auf die Diazotirbarkeit der Nitrosoalphyle ist ja bereits in früheren Abhandlungen aufmerksam gemacht worden¹⁾.

Der Mittheilung unserer Versuchsergebnisse, welche auch diesmal nur in summarischer Form²⁾ erfolgt, sei noch der Hinweis auf eine ältere Untersuchung von Jäger³⁾ über die Wechselwirkung zwischen Nitrosophenol und Chlorwasserstoffsäure vorausgeschickt; das Resultat dieser Untersuchung — bestehend in der Isolirung von Dichloramidophenol — ist analog dem unsrigen. Vermuthlich würde eine mehr in's Detail gehende Wiederholung der Jäger'schen Arbeit eine ähnliche Mannigfaltigkeit der Ergebnisse zu Tage fördern, wie sie sich für die Nitrosoalphyle herausgestellt hat. Die von uns auf experimenteller Grundlage basirten Erklärungsprincipien darf man vielleicht auch auf die von Jäger studirte Umsetzung anwenden.

Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosobenzol.

1. Käufliche »concentrirt« Salzsäure.

Aus 10 g Nitrosobenzol erhalten: 6.4 g *p*-*p*-Dichlorazoxybenzol, $C_6H_4Cl \cdot N_2O \cdot C_6H_4Cl$; 1—2 g 2.4-Dichloranilin, $C_6H_3(Cl \cdot Cl) \cdot NH_2$; wenig *p*-Chloranilin, $C_6H_4Cl \cdot NH_2$; *p*-Chlorphenylhydroxylamin, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot OH$ (wenig); Spuren eines Amidophenols (?); grünblaue Farbstoffe.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 508 und Vierteljahrsschr. d. Züricher Naturf. Ges. **41** (1896), 183. Man erhält aus Nitrosobenzol und salpetriger Säure etwa 85 pCt. der theoretischen Menge Diazobenzolnitrat.

²⁾ Genaue Angaben in den Dissertationen von Büsdorf (Köln 1896) und Szolayski (Zürich 1898); s. a. Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforschend. Gesellsch. **41** (1896), S. 182.

³⁾ Diese Berichte **8**, 894.

Die Menge des *p*-Chlorphenylhydroxylamins — auf alle Fälle nur äusserst gering — wechselte bei verschiedenen Versuchen; bisweilen war es überhaupt nicht nachweisbar.

2. Bei 0° gesättigte, wässrige Salzsäure.

Aus 25 g Nitrosobenzol erhalten: 16.6 g 2.4-Dichloranilin, 2.4 g 2.4.6-Tri-chloranilin, $C_6H_2(Cl_2.Cl.Cl).NH_2$; 2.5 g *p*-Chloranilin; wenig *p*-Chlorphenylhydroxylamin; wenig *p*-*p*-Dichlorazoxybenzol.

3. Alkoholische Salzsäure.

Resultate im Wesentlichen wie sub 1.

4. Chloroform-Salzsäure.

Resultate im Wesentlichen wie sub 1.

5. Benzol-Salzsäure.

Aus 8 g Nitrosobenzol erhalten: 2.1 g *p*-*p*-Dichlorazoxybenzol; wenig 2.4-Dichloranilin; wenig *p*-Chloranilin; *p*-Chlorphenylhydroxylamin: viel Harz, grünblaue Farbstoffe.

Die Menge des *p*-Chlorphenylhydroxylamins war geringfügig, aber immerhin sehr viel grösser, als bei den mit wässriger Salzsäure ausgeführten Versuchen.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitrosobenzol.

1. Bei 0° gesättigte, wässrige Bromwasserstoffsäure.

Aus 20 g Nitrosobenzol erhalten: 18.2 g 2.4-Dibromanilin, $C_6H_2(Br_2.Br)$.
 NH_2 ; 2.3 g 2.4.6-Tribromanilin, $C_6H_4(Br_3.Br.Br).NH_2$; 2.3 g *p*-Bromanilin; 1.3 g *p*-*p*-Dibromazoxybenzol, $C_6H_4Br_2.N_2O.C_6H_5Br$; viel grünblaue Farbstoffe und Harz.

2. Alkoholische Bromwasserstoffsäure.

p-*p*-Dibromazoxybenzol, weitaus überwiegend; wenig 2.4-Dibromanilin; sehr wenig *p*-Bromanilin; Spuren *p*-Amidophenol (?); Harz, Farbstoffe.

3. Benzol-Bromwasserstoff.

Aus 18 g Nitrosobenzol erhalten: 4.5 g *p*-*p*-Dibromazoxybenzol; 2.7 g 2.4-Dibromanilin; 2 g *p*-Bromphenylhydroxylamin, $C_6H_4Br.NH.OH$; 0.9 g *p*-Bromanilin; 0.3 g 2.4.6-Tribromanilin; 5—6 g Harz und blaugrüne Farbstoffe.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *p*-Nitrosotoluol.

1. Käufliche »concentrirte« Salzsäure.

Aus 10 g Nitrosotoluol erhalten: 2 g Dichlortoluidin, $C_6H_2(Cl_2.Cl).(CH_3).NH_2$; 1 g Chlortoluidin, $C_6H_3Cl(CH_3)NH_2$; 0.38 g *p*-Toluidin; 0.3 g Kresole; etwa 6 g Harz und Farbstoffe.

2. Bei 0° gesättigte, wässrige Salzsäure.

Aus 10 g Nitrosotoluol erhalten: 4.3 g Dichlortoluidin, $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$; 1.5 g Dichlortoluidin, Schmp. 91—92°; 0.7 g Chlortoluidin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$; 0.25 g Kresole; Spuren *p*-Toluidin: etwa 5 g Harz und Farbstoffe.

Das Dichlortoluidin vom Schmp. 91—92° konnte mit keinem der in der Literatur beschriebenen identifiziert werden; zur Constitutionsbestimmung reichte die verfügbare Menge nicht aus.

3. Alkoholische Salzsäure.

Aus 50 g Nitrosotoluol erhalten: 23—24 g Gemisch von (überwiegend) Chlorazoxotoluol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 103—104°, und *p*,*p*-Azoxytoluol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$; 4.3 g Chlortoluidin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$; 2 g Dichlortoluidin, $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$; 2 g *p*-Toluidin; 2 g Kresole (auch chlorirt); etwa 12 g Harz und Farbstoffe; Chlorammonium.

4. Benzol-Chlorwasserstoff.

Aus 12 g Nitrosotoluol erhalten: 4.6 g Dichlortoluidin, $\text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$; wenig Chlortolylhydroxylamin: 0.4 g Kresole: 0.25 g Gemisch von Azoxytoluolen; Spuren *p*-Toluidin: unwägbare Mengen Dichlortoluidin, Schmelzpunkt 91—92°; viel Harz.

*Einwirkung von Bromwasserstoff auf *p*-Nitrosotoluol.*

1. Bei 0° gesättigte, wässrige Bromwasserstoffsäure.

Aus 7.2 g Nitrosotoluol erhalten: 11.3 g Dibromtoluidin, $\text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$; Spuren von Kresolen; Spuren von *p*-Toluidin und Monobrom-*p*-toluidin(?); 0.9 g Harz.

2. Alkoholische Bromwasserstoffsäure.

Aus 15 g Nitrosotoluol erhalten: 5.2 g eines Gemisches von *p*-*p*-Azoxytoluol und Bromderivaten, davon rein isolirt 1.7 g Azoxytoluol; 1.4 g Dibromtoluidin, $\text{Br} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$; 1 g Bromtoluidin, $\text{Br} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$; Spuren *p*-Toluidin; sehr viel Harz und Farbstoffe.

Die Mehrzahl der in obigen Tabellen vorkommenden Substanzen war bereits bekannt und wurde durch Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Löslichkeitsverhältnisse etc. identifiziert, viele nicht nur als solche, sondern auch in Form von Derivaten (Acetyl-, Benzoyl-Verbindungen, Azofarbstoffen etc.). Analysirt wurden:

1. Dichlorazoxybenzol. Schmp. 146—147°.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{OCl}_2$. Ber. C 53.94, H 3.08, N 10.45, Cl 26.59.
Gef. » 53.93, » 3.00, » 10.49, » 26.56.

2. Dichlorazoxybenzol. Schmp. 150.5°.
 $C_{12}H_8N_2OCl_2$. Ber. N 10.48, Cl 26.59.
 Gef. » 10.88, » 27.16.
 Molekulargewicht. Ber. 267. Gef. 234.
3. Dichlorazoxybenzol. Schmp. 137.5—138.5°.
 $C_{12}H_8N_2OCl_2$. Ber. Cl 26.59. Gef. Cl 26.84, 26.52.
4. *p*-*p*-Dichlorazoxybenzol. Schmp. 154.5°.
 $C_{12}H_8N_2OCl_2$. Ber. Cl 26.59. Gef. Cl 26.32.
5. ² ⁴ ¹ Dichloranilin, $Cl_2Cl.NH_2$. Schmp. 62.5—63.5°.
 $C_6H_5Cl_2N$. Ber. Cl 43.82. Gef. Cl 43.55.
6. ² ⁴ ⁶ ¹ Tribromanilin, $Br_3Br.NH_2$. Schmp. 119°.
 $C_6H_4Br_3N$. Ber. Br 72.72. Gef. Br 72.47.
7. ² ⁴ ¹ Dibromanilin, $Br_2Br.NH_2$. Schmp. 80°.
 $C_6H_5Br_2N$. Ber. Br 63.90. Gef. Br 63.74.
8. *p*-Bromanilin. Schmp. 63°.
 C_6H_5BrN . Ber. Br 46.51. Gef. Br 45.85, 45.61.
9. *p*-*p*-Dibromazoxybenzol. Schmp. 168.5—169.5°.
 $C_{12}H_8N_2OBr_2$. Ber. Br 44.94. Gef. Br 45.14.
10. *p*-Bromphenylhydroxylamin.
 C_6H_5BrNO . Ber. Br 42.55. Gef. Br 42.05.
11. Phenylazohydroxy-*p*-bromtoluid, $C_6H_5.N_2.N^{OH}C_6H_4.Br$. Schmp. 130° (bez. Nomenklatur s. diese Berichte 30, 2283).
 $C_{12}H_{10}BrN_3O$. Ber. Br 27.39. Gef. Br 27.61.
12. Chlorazoxytoluol, $C_6H_5(CH_3)(Cl)_2.N_2O.C_6H_4.CH_3$. Schmelzpunkt 103—104°.
 $C_{14}H_{13}ClN_2O$. Ber. C 64.49, H 4.47, Cl 13.62.
 Gef. » 64.85, » 5.64, » 13.89, 14.03.
 Molekulargewicht. Ber. 260.5. Gef. 261.
13. Chlorbenztoluidid, $C_6H_3(CH_3)(Cl)_2.NH(COC_6H_5)$. Schmelzpunkt 137.5—138.5°.
 $C_{14}H_{12}NOCl$. Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 19.20.
14. Parabenztoluid. Schmp. 158°.
 $C_{14}H_{13}NO$. Ber. C 79.62, H 6.16.
 Gef. » 79.05, » 6.56.
15. Bromacettoluid, $C_6H_3(CH_3)(Br)NH(COCH_3)$. Schmp. 116.5—117.5°.
 $C_9H_{10}BrNO$. Ber. Br 43.01. Gef. Br 42.82.
16. Dibromacettoluid, $C_6H_2(Br)_2(Br)(CH_3)NH(COCH_3)$. Schmelzpunkt 198—199°.
 $C_8H_9Br_2NO$. Ber. Br 52.11. Gef. Br 51.96.

17. Dibromtoluidin, $C_6H_5(Br)_2(Br)(CH_3)_2NH_2$. Schmp. 73.5—74.5°.
 $C_7H_7Br_2N$. Ber. C 31.69, H 2.60.
 Gef. » 31.53, 31.47, • 3.01, 2.89.
18. Dichlortoluidin von unermittelbarer Constitution. Schmp. 91—92°.
 $C_7H_7Cl_2N$. Ber. Cl 40.34, N 7.9.
 Gef. » 40.12, 40.01, • 8.75.
19. *o*-Chlor-*p*-tolylhydroxylamin, $C_6H_5(CH_3)_2(Cl)NH_2OH$. Schmelzpunkt 90.5—91°.
 C_7H_8ClNO . Ber. Cl 22.53. Gef. Cl 22.30.
20. *o*-Chlor-*p*-nitrosotoluol, $C_6H_5(CH_3)_2(Cl)NO$. Schmp. 74.5°.
 C_7H_6ClNO . Ber. Cl 22.82. Gef. Cl 22.56.
21. Dichlorazoxyltoluol, $C_6H_5(Cl)_2(CH_3)_2N_2O$. $C_6H_5(CH_3)_2Cl$. Schmp. 119—120°.
 $C_{14}H_{12}N_2OCl_2$. Ber. Cl 24.06. Gef. Cl 24.46.
 Molekulargewicht. Ber. 295. Gef. 290.

Das Dichlorazoxyltoluol erhielten wir nicht nur mit dem Schmp. 154.5° (wie er der Diparaverbindung zukommt), sondern auch — je nach den Umständen, unter denen sich die Verbindung bildete — mit den Schmp. 137.5—138.5°, 140—141°, 146—147°, 150.5°. Worauf diese Differenzen zurückzuführen sind, vermögen wir nicht anzugeben; möglich, dass geringe, analytisch nicht nachweisbare und auf dem Wege der Krystallisation nicht oder schwer zu beseitigende Verunreinigungen daran Schuld tragen.

Das von uns isolirte Dibromazoxyltoluol zeigte stets denselben, der reinen Diparaverbindung eigenthümlichen Schmelzpunkt von 168.5—169.5°.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

28. A. Ladenburg: Ueber Dichte und Molekulargewicht des Ozons.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Unter diesem Titel finden sich im letzten Heft dieser »Berichte« zwei Mittheilungen von Staedel und Gröger, die Kritiken meiner Versuche und Berechnung des Molekulargewichts des Ozons enthalten, und von denen ich hier in Kürze nachweisen werde, dass sie durchaus unberechtigt sind.

Diese Kritiken suchen in sehr ausführlicher Weise die These zu beweisen, dass durch Bestimmung der Dichte eines Ozon-Sauerstoff-Gemisches und der durch dasselbe ausgeschiedenen Jodmenge das