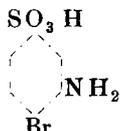


Bariumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{Br} \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \end{Bmatrix} \right]_2 \text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$, in perlmutterglänzenden Blättchen anschießt. Mehr ist über diese Säure noch nicht zu berichten.

Von den Dibromsulfobenzolsäuren ist erst von einer einzigen, der von Goslich aus



erhaltenen, die Stellung aller Seitenketten bekannt, aber die Untersuchung gerade dieser Säure ist noch wenig vorgeschritten. Ferner steht die Stellung der beiden Bromatome in der aus Parabrombenzol und Schwefelsäure sich bildenden fest. Von den übrigen lässt sich wenigstens angeben, welche Stellen im Benzolkern von den beiden Atomen Brom nicht besetzt sein können.

Von der Lückenhaftigkeit der vorstehenden Mittheilung ist wohl Keiner mehr überzeugt, als ich selbst, und nur der Wunsch, das von mir schon so weit erforschte Gebiet noch einige Zeit ungestört weiter bearbeiten zu können, hat mich zu dieser Veröffentlichung veranlasst.

Greifswald, 8. August 1875.

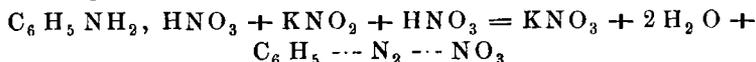
322. Victor Meyer und G. Ambühl: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

(Eingangen am 8. August.)

Die vor Kurzem¹⁾ von uns aus einem Diazobenzolsalz und Natriumnitroäthan erhaltene Verbindung:



lässt sich sehr leicht und in grosser Menge erhalten, ohne dass es nöthig ist, das Diazobenzolsalz oder das Natriumnitroäthan rein darzustellen. Zur Bereitung derselben löst man Anilin in genau 2 Aequivalenten Salpetersäure, und fügt zu der stark verdünnten Lösung allmählig unter Schütteln und Abkühlung mit Wasser 1 Aequivalent Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzu. Man erhält so nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte VII, S. 751.

eine nur mit Kaliumnitrat vermengte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol¹⁾, welche, zu einer frisch bereiteten Lösung von Nitroäthan in ein Aequivalent wässrigem Kali allmählig gegossen, so lange als noch ein Niederschlag entsteht, sogleich die neue Verbindung abscheidet.

Diese erhält man, je nach der Concentration der angewandten Lösungen, entweder als rasch erstarrendes Oel oder direct in gelben Flocken, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in schön goldglänzende, dem Chloranil äusserst ähnliche Blätter übergehen. Die Substanz färbt Seide rein und intensiv goldgelb; in nicht ganz reinem Zustande ist sie nicht haltbar, indem die Krystalle nach Wochen plötzlich unter Entwicklung rother Dämpfe verharzen.

Die Analyse der aus Alkohol krystallisirten Substanz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
N	23.46	23.43
C	53.63	54.17
H	5.03	5.50
O	17.88	—

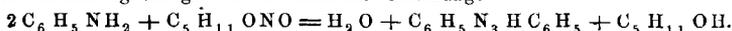
Wie schon mitgetheilt, ist die Substanz eine wohlcharakterisirte Säure, merkwürdigerweise aber scheinbar eine zweibasische, wie die Untersuchung der Salze zeigt.

Für die Analyse wurden die Salze über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Das Kaliumsalz, $C_8 H_7 N_3 O_2 K_2 + 4 H_2 O$ erhält man durch Verreiben der Substanz mit alkoholischem Kali und Auswaschen der entstandenen orangefarbenen Krystallmasse mit Alkohol und dann mit Aether:

¹⁾ Die umständliche, bisher übliche Darstellungsweise der Diazoverbindungen durch Einleiten von salpetriger Säure in die mit Eis gekühlte Lösung des betreffenden Nitrats und Fällen mit Alkohol und Aether kann so fast in allen Reactionen, welche man mit Diazokörpern vornimmt, umgangen werden. Die wie oben angegeben bereitete, beliebig verdünnt oder concentrirt herstellbare Lösung zeigt alle Reactionen der Diazobenzollösungen, die Anwesenheit von KNO_3 ist ganz unschädlich. Mit HJ giebt sie Jodbenzol, mit Wasser gekocht Phenol, mit Brom Diazobenzolperbromid etc. Für die Umwandlung der Amine in Phenole ist obige Methode äusserst bequem, man löst dann besser das Amin in 2 Aequivalenten verdünnter Schwefelsäure (um die Bildung von Nitrokörpern unmöglich zu machen), fügt genau 1 Mol. wässriges Kaliumnitrit allmählig hinzu und kocht die stark verdünnte Flüssigkeit auf; das entsprechende Phenol wird so leicht rein erhalten.

Auch das Diazoamidobenzol lässt sich nach einem ähnlichen Verfahren sehr leicht rein darstellen. Man löst Anilin (2 Mol.) in seinem mehrfachen Volumen Aether, fügt genau 1 Mol. Amylnitrit hinzu und lässt in offenen Schalen über Schwefelsäure verdunsten. Ohne die geringste Harzbildung erhält man schöne, harte, goldgelbe, durchsichtige Krystalle von Diazoamidobenzol, die nur noch abgepresst zu werden brauchen, um den gebildeten Amylalkohol völlig zu entfernen. Ihre Entstehung erfolgt offenbar nach der Gleichung:



	Berechnet.	Gefunden.			
C	29.4	29.2	29.3		
H	4.6	4.37	4.48		
K	23.8	23.8	23.4	23.5	23.88 24.

Die Anwesenheit von so viel Krystallwasser ist nach der Darstellungsweise sehr auffallend, findet aber eine Analogie in den in ähnlicher Weise bereiteten Salzen des Nitrosophenols¹⁾. Das Wasser kann nicht direct bestimmt werden, da das Salz schon unmittelbar über 100° sich unter Verbreitung von Isocyanürgeruch zersetzt.

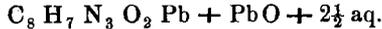
Das Natriumsalz $C_8 H_7 N_3 O_2 Na_2 + 7H_2O$ wird wie das Kalisalz erhalten und bildet, wie dieses orangefarbene Blättchen.

	Berechnet.	Gefunden.	
Na	13.18	12.95	12.8.

Das Zinksalz $C_8 H_7 N_3 O_2 Zn + 3H_2O$ wird als chromgelber Niederschlag durch Fällung der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Zinkchlorid erhalten.

	Berechnet.	Gefunden.		
Zn	22.01	22.2	22.2	22.2

Das Bleisalz wird bald als braungelber, bald als ziegelrother Niederschlag erhalten; wahrscheinlich entstehen verschiedene basische Salze. Das ziegelrothe Salz entspricht der Formel:

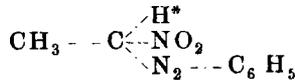


	Berechnet.	Gefunden.	
Pb	63.5	63.5	63.8

Das Silbersalz, ein rothbrauner Niederschlag, zersetzt sich sehr leicht unter Schwärzung und konnte nicht analysirt werden.

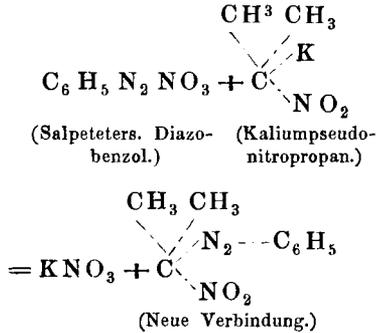
Alle Salze scheiden auf Zusatz von Salzsäure die Säure unverändert ab.

Die Thatsache, dass das Nitroäthylazophenyl eine zweibasische Säure ist, ist höchst auffallend, denn die Formel:



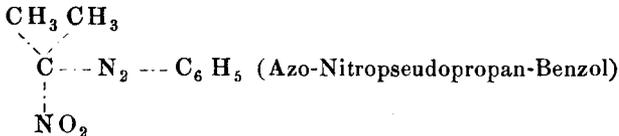
deutet nur auf ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom. Um nun zu prüfen, ob dieses (mit einem * bezeichnete) H-Atom allein die Ursache der sauren Eigenschaften sei, schien die Untersuchung der entsprechenden Isopropylverbindung das geeignete Mittel; es war nämlich dann nach der Gleichung:

¹⁾ ter Meer, diese Berichte VIII, S. 623.



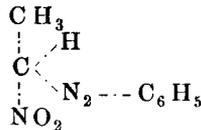
ein indifferenten, keine sauren Eigenschaften zeigender Körper zu erwarten.

Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Wässriges salpetersaures Diazobenzol, zu einer frischbereiteten Lösung von Pseudonitropropan in ein Aequivalent Kalilauge gegossen, scheidet unter ganz denselben Erscheinungen, wie sie bei dem Versuche in der Aethylreihe beobachtet wurden, ein gelbes Oel ab, das aber nicht wie die Aethanverbindung erstarrt, sondern flüssig bleibt. Da das Oel weder für sich noch auch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist, wurde von der Analyse abgesehen, doch muss ihm nach seiner Entstehungsweise höchst wahrscheinlich die Formel

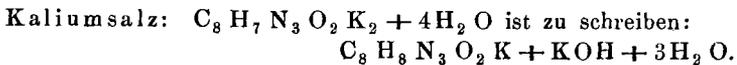


zuerkannt werden. Dieser Körper bildet ein in Wasser untersinkendes, goldgelbes, durchsichtiges Oel, das sich von seinem niedern Homologen dadurch unterscheidet, dass es in Alkalien vollkommen unlöslich ist.

Das Ergebniss dieses Versuchs bestätigt also die von vorn herein höchst wahrscheinliche Ansicht, dass die Verbindung



nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthält, und alle oben beschriebenen, zwei Metallatome enthaltenden Salze müssen demnach als basische aufgefasst werden. Man kann sie dann durch folgende Formeln ausdrücken:



Natriumsalz: $C_8 H_7 N_3 O_2 Na + 7 H_2 O$ ist zu schreiben:
 $C_8 H_8 N_3 O_2 Na + NaOH + 6 H_2 O$.

Zinksalz: $C_8 H_7 N_3 O_2 Zn + 3 H_2 O$ ist zu schreiben:
 $C_8 H_8 N_3 O_2 \dots Zn \dots OH + 2 H_2 O$.

Bleisalz: $C_8 H_7 N_3 O_2 Pb + PbO + 2\frac{1}{2} H_2 O$ ist zu schreiben:
 $C_8 H_8 N_3 O_2 \dots Pb \dots OH + PbO + 1\frac{1}{2} H_2 O$.

Alkalisalze mit geringeren Metallmengen konnten trotz der auf's Mannigfachste abgeänderten Versuchsbedingungen nicht erhalten werden.

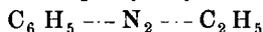
Die Umsetzungen des Azonitroäthylphenyls haben wir noch nicht eingehend untersucht. Zinn und Salzsäure giebt leicht ein Reductionsprodukt, aber da wir bald fanden, dass Salzsäure selbst schon auf den Körper einwirkt und Zinn und Salzsäure demnach ein Gemisch der Reactionsprodukte von Salzsäure und von nascirendem Wasserstoff geben muss, so haben wir vorläufig die Einwirkung von Salzsäure allein zu untersuchen begonnen. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entwickelt die Verbindung ca. $\frac{1}{3}$ ihres Stickstoffgehaltes als Stickgas und liefert eine farblose Base. Das salzsaure Salz derselben, welches in Wasser und Weingeist ausnehmend löslich ist und sehr charakteristische Reactionen zeigt, neigt zur Verharzung und kann nur bei vorsichtigem Arbeiten rein erhalten werden. Die Analysen deuten auf die Formel

	$C_6 H_{10} N_2 O_2 Cl_2$	
	Berechnet.	Gefunden.
Cl	33.34	33.70
C	33.80	34.10
H	4.7	5.01

Wir geben die Formel indessen noch mit Vorbehalt. Neben der Base scheint Essigsäure zu entstehen. Brom giebt mit Azonitroäthylphenyl eine schöne krystallisirte Verbindung, welche sich äusserst leicht unter Bildung von gcbromtem Benzol zersetzt.

Die Untersuchung dieser Verbindungen wird fortgesetzt.

Die Darstellung von Azophenyläthyl



aus Diazobenzolbromid und Zinkäthyl hat uns noch nicht gelingen wollen, da leicht Reactionen in ganz anderer Richtung eintreten.

Wir hoffen, dass es möglich sein wird, Azokörper aus Aminen und Dichloräthylamin¹⁾, $N \begin{matrix} Cl_2 \\ C_2 \end{matrix} H_5$, zu erhalten, welches mit Aethyl-

1) Gegenüber der von Wurtz angenommenen Formel $N \begin{matrix} Cl_2 \\ C_2 \end{matrix} H_5$ hat bekanntlich Erlenmeyer (Lehrbuch der org. Chem. S. 289) die Formel $C H_3 \dots C Cl_2 \dots N H_2$ aufgestellt, weil die Verbindung mit Alkalien allmählig in Essigsäure und Ammoniak übergeht:

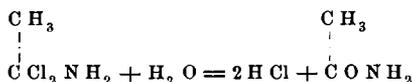
amin die Verbindung $C_2H_5 \text{---} N \text{::} N \text{---} C_2H_5$ geben sollte. Wir beabsichtigen daher das Dichloräthylamin in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen und auch die Einwirkung der Halogene auf Di- und Triäthylamin zu untersuchen.

Zürich, August 1875.

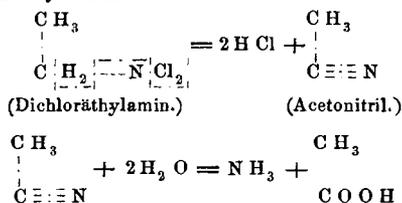
323. Paul Frieze: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 8. August.)

Die Einwirkung von Natriumnitromethan auf Diazobenzolnitrat verläuft insofern etwas anders, als die entsprechende Reaction in der Aethylreihe, als bei Anwendung concentrirter Lösungen vollkommene Verharzung eintritt. Sehr leicht gelingt indessen die Reindarstellung des Azonitromethylbenzols bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Giesst man zu 15 Gr. Natriumnitromethan, das man in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst hat, eine Auflösung der entsprechenden Menge salpetersauren Diazobenzols in ebenfalls $\frac{1}{2}$ Liter (die man sich auf die in der vorigen Abhandlung beschriebene Weise, nur unter Anwendung entsprechend verdünnter Lösungen, sehr leicht bereitet) so scheidet sich ein kirschrothes Oel in reichlicher Menge ab. Man hört mit dem Zusatz von Diazobenzolnitrat auf, sobald eine filtrirte Probe der Lösung auf weiteren Zusatz desselben nichts mehr abscheidet. Nach kurzer Zeit erstarrt das Oel zu einem compacten Niederschlage; dieser wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen



Diese s. Z. durchaus berechtigte Ansicht Erlenmeyer's erscheint heut kaum mehr zulässig, nachdem Wallach eine Reihe von Körpern, die die Gruppe $C Cl_2 NH_2$ enthalten, kennen gelehrt und gezeigt hat, dass diese an der Luft rauchende, mit Wasser sich ähnlich wie Chlorphosphor zersetzende Verbindungen sind, während Dichloräthylamin mit Wasserdämpfen destillirbar ist. Die allmähliche Bildung von Essigsäure und Ammoniak aus Dichloräthylamin unter dem Einflusse der Alkalien scheint mir durch die Wurtz'sche Formel eben so leicht erklärbar wie durch die Erlenmeyer'sche:



Definitiv sollte sich die Frage durch Reaction auf Zinkäthyl entscheiden lassen.