

157. B. Fischer: Ueber Diazoamidobenzol.

(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nicht in allen Fällen geht die Darstellung der Oxyazokörper aus Phenolen und Diazoverbindungen in der bekannten glatten Weise vor sich; so hatte Wallach¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass wässrige Lösungen von Resorcin und Diazoxylolchlorid, so lange sie sauer sind, tagelang ohne Einwirkung auf einander bleiben, dass die Bildung des erwarteten Azoxyloresorcins dagegen sofort eintritt, sobald die freie Mineralsäure durch Alkalien hinweggenommen wird. — Kohlensäure und ätzende Alkalien anzuwenden ist indessen, nach Wallach's Erfahrungen, soweit es sich um Darstellung des reinen Azoxyloresorcins handelt, nicht empfehlenswerth, da diese Reagentien zur Bildung alkaliunlöslicher Nebenprodukte Veranlassung geben. Dagegen gelang ihm die glatte Bildung des Azoxyloresorcins ohne jene unerwünschten Nebenprodukte durch einen Zusatz von Natriumacetat zu den gemischten Lösungen des Resorcins und Diazoxylolchlorids. — Diese kleine, aber wesentliche Modification bei der Darstellung der Oxyazoverbindungen erleichtert deren Gewinnung ganz ungemein, und es war daher naheliegend, diese Reaktion auch auf die Darstellung der Amidoazokörper zu übertragen. In der Erwartung, das freie Amidoazobenzol auf bequeme Weise zu erhalten, wurde der nachstehende Versuch angestellt.

2 Moleküle Anilin wurden in 3 Molekülen Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser gelöst, und in diese Lösung unter guter Kühlung 1 Molekül Natriumnitrit eingetragen. Der annähernd klaren Flüssigkeit wurden nur 2 Moleküle Natriumacetat in concentrirter wässriger Lösung zugesetzt, worauf sich sofort ein citronengelber Niederschlag bildete, der seinem äusseren Habitus nach dem Amidoazobenzol sehr ähnlich sah und in der That anfänglich auch dafür gehalten wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde er auf Thonplatten abgesaugt und aus alkoholischer Lösung krystallisirt. Es wurden so gelbe, glänzende Blättchen erhalten, die bei 98° schmolzen und ihren Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht änderten. Eine Stickstoffbestimmung des reinen Körpers gab die nachstehende, für die Formel $C_{12}H_{11}N_3$ gut stimmende Zahl.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3$	Gefunden
N 21.31	21.49 pCt.

Der niedrige Schmelzpunkt liess es sehr zweifelhaft erscheinen, ob der vorliegende Körper wirklich Amidoazobenzol sei; die Reactionen, welche er gab, liessen ihn bald als Diazoamidobenzol erkennen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 28.

Mit concentrirter Salzsäure erhitzt wurde Phenol und Anilin, mit Alkohol und concentrirter Salzsäure erhitzt wurde Benzol und Anilin erhalten. Ob der von früheren Angaben (91⁰) etwas abweichende Schmelzpunkt lediglich auf eine Verunreinigung des Präparates, etwa durch Amidoazobenzol, zurückzuführen ist, möchte ich vor der Hand dahingestellt sein lassen. Es wird sich dies durch eine Vergleichung mit den auf anderem Wege erhaltenen Präparaten entscheiden lassen. Vorläufig scheint mir dieser Weg der einfachste zu sein, um ein reines Diazoamidobenzol zu erlangen, und es ist wohl zu erwarten, dass sich auf gleiche Weise noch andere Diazoamidokörper werden darstellen lassen. — Die Versuche, die analogen Derivate des *o*-Toluidins und des Xylidins zu erhalten, haben bisher befriedigende Resultate nicht ergeben, sie sollen indess fortgesetzt werden. Dagegen scheint es, als ob die Sulfoeyanide der Amine bei der gleichen Reaktion krystallisirende Verbindung geben.

Bemerkenswerth erscheint mir diese Reaktion übrigens in zweifacher Hinsicht. Abgesehen davon, dass sie das verschiedene Verhalten des Diazokörpers Phenolen und Aminen gegenüber illustriert, zeigt sie, wie verschieden die Homologen des Anilins unter gleichen Verhältnissen sich erweisen, und wie sehr die Natur der Produkte durch die Wahl der angewendeten Reagentien beeinflusst wird. Ersetzt man nämlich das im vorstehenden Versuche angewendete Natriumacetat durch Natronhydrat, so wird direkt Amidoazobenzol erhalten.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

158. Léon Crismer: Anwendung des neutralen Kaliumchromats zur Herstellung titrirter Jodlösungen.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die volumetrische Bestimmungsmethode von Bunsen, welche auf der Anwendung von Jod und Natriumhyposulfit beruht, wird häufig angewandt. Sie bietet jedoch den grossen Uebelstand, dass sie ein sehr flüchtiges Element, das Jod, erfordert, dessen Reinheit häufig zweifelhaft ist und welches sich nicht in Lösung hält. Man erhält in der That Lösungen von verschiedenem Gehalt vermittelt des Natriumhyposulfits, je nachdem man einfach sublimirtes Jod anwendet, oder solches Jod, welches über geschmolzenem Kaliumjodid sublimirt ist, nachdem man dieses mit Schwefelsäure getrocknet hatte, oder endlich solches Jod, welches im Vacuum über trockenem Kaliumjodid destillirt ist. Man erhält sogar verschiedene Resultate, wenn man die titrirte Jodlösung unmittelbar nach der Darstellung benutzt, oder wenn man