

bindungen verbraucht werden. Es schien nicht undenkbar, dass — beispielsweise beim Anilin — das Sauerstoffatom des Oxazins durch den Rest $=N-C_6H_5$ ersetzt würde. Das dadurch entstehende Product müsste aber identisch sein mit dem aus Nitrosodimethylanilin und *p*-Phenyl- β -naphthylamin erhaltenen Farbstoff. Dieser ist in dem Patent No. 19224 von Dr. Otto N. Witt beschrieben und sicher von dem aus Anilin und Neublau gebildeten Körper vollständig verschieden.

Der nicht besonders glatte Verlauf der Reaction — die Ausbeute beträgt selten mehr als 50 pCt. des angewandten Neublau —, das Auftreten von farblosen Nebenproducten und der Mangel einer sonstigen Erklärung lassen es uns am wahrscheinlichsten erscheinen, dass eine der Chinonanilidbildung ähnliche Reaction stattfindet. Wenn die bisher ausgeführten Analysen dieser Auffassung noch nicht vollständig entsprechen, so trägt daran wohl die Schwierigkeit, den Körper vollständig zu verbrennen, die Schuld.

Ueber den Werth der neuen Verbindungen als Farbstoffe wird der Eine von uns an anderer Stelle berichten. Die weitere wissenschaftliche Bearbeitung des Gebietes behalten wir uns vor.

Kirkheaton Color Works, Huddersfield.

484. Emil Knoevenagel: Zur Darstellung trockner Diazosalze.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Salze der Diazoverbindungen wurden bereits vor etwa 25 Jahren von Peter Griess aus ihren wässrigen Lösungen in fester Form abgeschieden¹⁾. Die von ihm damals zu ihrer Gewinnung angegebenen Methoden blieben die einzigen, nach denen die festen Diazosalze zugänglich, wenn auch nicht gerade leicht zugänglich waren. Verhältnissmässig einfach war noch die Abscheidung der salpetersauren Diazosalze, während die schwefelsauren schon weniger leicht und die salzsauren noch schwerer und zum grossen Theil garnicht in fester Form erhalten wurden. Unbequem waren schon bei der Darstellung der Nitate die grossen Quantitäten Alkohol und Aether, die man nach Griess zur Abscheidung aus ihren wässrigen Lösungen gebrauchte, Mengen, welche sich bei der Gewinnung der Sulfate noch verdoppelten und trotzdem die letzteren nicht gleich fest, sondern zunächst nur als ölige Producte gewinnen liessen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 39.

Vor Kurzem fand ich nun, dass die Diazosalze sich einfacher und wie es scheint ganz allgemein fest darstellen lassen, wenn man das Wasser ausschliesst und durch Alkohol ersetzt, und wenn man statt durch Einleiten freier salpetriger Säure mit Amylnitrit in saurer Lösung diazotirt.

In vereinzeltten Fällen wurden auf wenig abweichende Weise, zuerst wohl von R. Schmitt¹⁾, gewisse Diazoverbindungen in fester Form erhalten. Letzterer sättigte absoluten Alkohol mit salpetriger Säure und benutzte diesen dann — also Aethylnitrit — zum Diazotiren der salzsauren Amidophenole. Allgemeiner sind jedoch organische Nitrite bisher nicht zur Gewinnung fester Diazosalze angewandt worden.

Im Folgenden gebe ich eine specielle Beschreibung der Darstellung des Diazobenzolsulfats, -nitrats und -chlorides.

Diazobenzolsulfat, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$.

Um das Diazobenzolsulfat darzustellen arbeitet man am besten unter Einhaltung folgender relativer Mengenverhältnisse: Man löst 15 g Anilin in der 9—10 fachen Menge absolutem, allenfalls auch 95 pCt. Alkohol und versetzt vorsichtig mit 20 g concentrirter Schwefelsäure. Es scheidet sich dabei zunächst ein dicker Brei von Anilinsulfat ab, der jedoch bei weiterem, etwas beschleunigtem Zusatze des Restes der Schwefelsäure in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung lässt man mindestens auf Zimmertemperatur erkalten, wobei keine Abscheidung von Anilinsulfat stattfindet, und setzt dann 20 g Amylnitrit — wenig mehr als die berechnete Menge — hinzu. Während der Diazotirung des Sulfates findet nur geringe Temperaturerhöhung statt, welche man schon durch Kühlen des Gefässes mit Brunnenwasser unschädlich machen kann. Bei der Darstellung grösserer Mengen empfiehlt es sich jedoch, die Temperatur vor dem Diazotiren durch Kühlen mit Eiswasser tiefer hinunterzudrücken und auch nach dem Zusatz des Amylnitrits mit dem Kühlen durch Eiswasser fortzufahren. Nach 10—15 Minuten scheidet sich das Diazobenzolsulfat in schönen Nadeln ab; die ganze Masse erstarrt zu einem dicken Krystallbrei, den man nur abzufiltriren und mit wenig Alkohol und Aether nachzuwaschen braucht, um die Verbindung direct in fast reinem Zustande zu erhalten. Tritt nach dem Hinzufügen des Amylnitrits die Abscheidung des Krystallbreies nach etwa 15 Minuten nicht von selbst ein, so genügt oft ein Zusatz weniger Tropfen Aether, um die Krystallisation einzuleiten. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Zusatz eines halben Volumens Aether noch eine weitere Menge Diazobenzol-

¹⁾ Diese Berichte I, 67.

sulfat abscheiden. Die Ausbeute kommt alsdann beinahe der theoretischen gleich.

Das auf diese Weise erhaltene Diazobenzolsulfat zeigt alle Eigenschaften des nach der Griess'schen Methode dargestellten Productes. Beim Erhitzen verpufft es. In wässriger Lösung erhitzt, entwickelt es Stickstoff unter Bildung von Phenol, und beim Kochen mit Jodkalium in wässriger Lösung liefert es Jodbenzol, kenntlich an seinem Siedepunkte.

Das Diazobenzolsulfat ist nach der beschriebenen Methode weit leichter darzustellen, als nach Griess das am leichtesten zugängliche Diazobenzolnitrat, welches bisher als Ausgangsmaterial zur Darstellung fast aller übrigen Diazoderivate des Benzols diente. Bedenkt man überdies, dass das Diazobenzolsulfat dem Nitrat gegenüber auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen weniger Gefahr bietet, da es durch Schlag sehr schwer oder kaum zum Explodiren zu bringen ist und auch beim Erhitzen, wie erwähnt, bei weitem nicht so gewaltsam sich zersetzt als das beim Nitrat der Fall ist, so dürfte sich beim Arbeiten mit trocknen Diazosalzen, wenn anders angängig, die Verwendung des Sulfats anstatt des Nitrats empfehlen.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$.

Zur Gewinnung dieses Salzes kann man wie beim Sulfat direct vom Anilin selbst ausgehen, dieses in Alkohol lösen und vorsichtig unter Kühlung mit concentrirter Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzen. Aber ebenso zweckmässig stellt man sich zunächst das Anilinnitrat dar und arbeitet mit diesem in nahezu kalt gesättigter alkoholischer Lösung, die man durch Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Salpetersäure angesäuert hat. Fügt man zu dieser Lösung unter Kühlung mit Eiswasser etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrit, so scheidet sich nach kurzer Zeit, eventuell auf Zusatz von ganz wenig Aether, das Diazobenzolnitrat in schönen Nadeln ab. Durch Hinzufügen eines gleichen Volumens Aether kann man die Abscheidung zu einer fast quantitativen machen. Getrocknet explodirte das so gewonnene Diazobenzolnitrat durch gelinden Schlag oder geringes Erhitzen äusserst heftig.

Diazobenzolchlorid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$.

Das Diazobenzolchlorid, welches bisher noch nicht im festen Zustande erhalten wurde, lässt sich durch Diazotiren mit Amylnitrit unter Einhaltung der unten folgenden Bedingungen eben so leicht als die beiden oben beschriebenen Salze darstellen. Man geht zu seiner Gewinnung entweder von einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung des salzsauren Anilins aus, welche durch Hinzufügen von ganz wenig Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert wurde, oder man löst das

freie Amin in Alkohol und leitet trockenes Salzsäuregas bis zu deutlich saurer Reaction ein. Alsdann kühlt man die alkoholische Salzlösung möglichst auf $+5^{\circ}$ ab und fügt die berechnete Menge Amylnitrit am besten portionsweise unter fortwährender Kühlung mit Eis hinzu. Bei der Gewinnung dieses Diazosalzes ist besonders umsichtige Kühlung erforderlich, da die Diazotirung des Anilinchlorids fast momentan vor sich geht, und in Folge dessen die hierbei auftretende Wärmemenge beim Ausserachtlassen der auf Kühlung abzielenden Maassregeln eine plötzliche Temperatursteigerung und stürmische Stickstoffentwicklung hervorrufen kann, welcher man kaum wieder Herr zu werden vermag. Bei hinreichender Kühlung tritt jedoch fast gar keine Gasentwicklung ein und nach kurzer Zeit setzt sich ein dicker Krystallbrei fast vollständig reiner, nahezu farbloser Nadeln des Diazobenzolchlorids ab. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen, im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.1088 g Substanz entwickelten beim Kochen in wässriger Lösung im Kohlensäureströme 18.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und einem Drucke von 744 mm Quecksilber.

0.1818 g Substanz gaben in wässriger Lösung mit Silbernitrat 0.1882 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_6H_5N_2Cl$	Gefunden
N	19.93	19.52 pCr.
Cl	25.26	25.59 »

Die Ausbeute an Diazobenzolchlorid ist fast quantitativ, wenn man dem ausgeschiedenen Krystallbrei noch ein gleiches Volumea Aether hinzufügt.

Das vollständig trockene Diazobenzolchlorid zeigt beim Erhitzen schwache Verpuffung und ist durch Schlag nur schwer zu gelinder Explosion zu bringen. In Alkohol ist es löslich, wird daraus aber durch Zusatz von Aether, in welchem es vollständig unlöslich ist, abgeschieden. Ebenso ist es unlöslich in Ligroin und Benzol. In Wasser löst es sich äusserst leicht; es zerfliesst sogar an der Luft, indem es sich dabei zugleich stark zersetzt. An trockener Luft ist es dagegen ziemlich beständig und lässt sich längere Zeit, namentlich im Dunkeln unverändert aufbewahren. Seinen hygroskopischen Eigenschaften ist es auch wohl zuzuschreiben, dass die Abscheidung des festen Körpers aus wässriger Lösung durch Zusatz von Alkohol und Aether nicht gelingt.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden ausser den erwähnten Diazosalzen bisher noch mit Leichtigkeit die folgenden fest erhalten:

Diazosulfate aus *o*-Toluidin, *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin, *p*-Anisidin und *m*-Nitranilin;

Diazonitrate aus *o*-Toluidin und *p*-Toluidin;

Diazochloride aus *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin und *p*-Anisidin.

Ihre ausführliche Beschreibung wird folgen, sobald die Versuche zum Abschluss gelangt sind.

Die leichte Gewinnung der trocknen Diazosalze mit Hülfe des Amylnitrits wird mich auch veranlassen, Umsetzungen derselben mit den verschiedensten Körpern unter Ausschluss von Wasser zu studiren. Ebenso bin ich bemüht, Kupferhalogendoppelverbindungen der Diazosalze, die sich mit Hülfe der festen Diazokörper leicht erhalten lassen, und welche bei der Sandmeyer'schen Reaction eine so bedeutende Rolle spielen, rein zu gewinnen und zu untersuchen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

485. A. F. Holleman: Beitrag zur Kenntniss der Verbindungen mit der Gruppe $C_2N_2O_2$.

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht die Structur der Atomgruppe $C_2N_2O_2$, in gewissen Verbindungen anwesend, mit derjenigen dieser selben Gruppe in den Dinitrosacylen ¹⁾ zu vergleichen, habe ich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Quecksilberfulminat untersucht. Fand hierbei einfache Substitution von Quecksilber durch zwei Benzoylreste statt, so musste dies entweder zum Diphenyldinitrosacyl oder zu einem Isomeren führen. Die Reaction verläuft indess nicht so einfach; man bekommt aber dabei zwei schön krystallisirende organische Verbindungen von einer anderen Zusammensetzung ²⁾. Ich beschreibe hier die Darstellungsweise dieser neuen Verbindungen, sowie die Eigenschaften der einen genauer, in der Hoffnung nach einiger Zeit auch über die andere näher berichten zu können.

Die in Rede stehende Reaction muss in der Kälte vor sich gehen, und man verfährt am besten also: Das aus 10 g Quecksilber, nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn ³⁾ dargestellte Fulminat wird mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig ausgewaschen und gut abgeseigt, wodurch es eine niedrige Temperatur annimmt und nahezu trocken wird. Es wird in einem Kölbchen mit ungefähr seinem gleichen Gewicht (12 g) Benzoylchlorid übergossen, das Kölbchen nicht ganz

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2835.

²⁾ Im Jahre 1883 hat Steiner (diese Berichte XVI, 2420) erwähnt, dass die zwei genannten Stoffe auf einander einwirken, ohne aber weiter etwas näheres davon mitzuthellen.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1370.