

wogen. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde zunächst etwas concentrirt, mit Ammoniak und Magnesia-Mixtur versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Falls ein geringer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat entstanden war, wurde derselbe abfiltrirt, auf dem Filter in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Fällung mit Ammoniak und Magnesia-Lösung wiederholt, und der Niederschlag schliesslich als Pyrophosphat bestimmt. Die erhaltenen Zahlen, denen natürlich nur orientirende Bedeutung innewohnt, sind folgende:

- I. 6.3475 g des Salzes  $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$  + aq. gaben 3.1895 g  $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$  und 1.8660 g  $P_2O_5 + 21WO_3$ , sowie 0.0120 g  $Mg_2P_2O_7$ .
- II. 5.2220 g des Salzes  $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3$  + aq. gaben 2.4330 g  $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$  und 1.7560 g  $P_2O_5 + 21WO_3$ , während diesmal keine freie Phosphorsäure gefunden werden konnte.

Die Discussion der beim analytischen Studium des Zersetzungs-Vorgangs erhaltenen Resultate möchten wir zurückhalten, bis uns genauere Analysen einen bessern Einblick in die Sachlage verschafft haben werden.

Aachen, im December 1891.

Anorg. Laboratorium der techn. Hochschule.

## 287. R. Hirsch: Ueber eine neue Synthese mittelst Diazoverbindungen. II.

Vorgetragen vom Verfasser.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich eine eigenthümliche Reaction beschrieben, welche bei der Zersetzung einer Lösung von Diazoverbindungen in Phenolen in der Wärme eintritt und bei der Anwendung von Diazobenzol und Phenol zu der Bildung von *o*- und *p*-Oxydiphenyl und Phenoläther führt; ich habe in jenen Lösungen die Existenz eines Diazooxybenzols angenommen und Gründe für meine Annahme gegeben. Es lag nahe, die Reaction durch Anwendung auf die analogen Stickstoffverbindungen, z. B. das Diazoamidobenzol, zu verallgemeinern, und ein Versuch ergab eine Bestätigung meiner Annahme, indem als Producte der Reaction Amidodiphenyl und Diphenylamin nachgewiesen wurden. Zunächst wurde eine Lösung von reinem krystallisirtem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3705.

Diazoamidobenzol in Anilin zur Zersetzung erwärmt; da indess die Darstellung grösserer Mengen Diazoamidobenzol nicht ganz leicht ist, und da es sich herausstellte, dass selbst bei vollständiger Abwesenheit von Salzsäure Amidoazobenzol gebildet wird, vereinigte ich Darstellung und Zersetzung zu einer Operation und verfuhr folgendermaassen:

50 g Anilin wurden mit 150 g Salzsäure<sup>1)</sup> von 30 pCt. gemischt und nach dem Erkalten mit Eis und Wasser auf insgesamt ca. 400 ccm gebracht; hierzu gab man eine Lösung von 39 g technischem Nitrit in 100 ccm Wasser, schüttelte nach vollendeter Diazotirung die erhaltene Lösung mit 950 g Anilin aus und setzte dazu nach einigen Minuten soviel Natronlauge, dass die wässrige Lösung alkalisch reagirte. Das abgehobene Oel wurde mit wenig Chlorcalcium getrocknet und in einem zur Hälfte angefüllten Kolben auf ca. 150° erwärmt, wobei unter Stickstoffentwicklung Reaction auftritt, die indess viel schwächer ist und länger andauert, als jene bei der Zersetzung des Diazoxybenzols. Die Reaction wird durch vorsichtiges Steigern der Temperatur bis auf 190° beendigt und dann der grösste Theil des Anilins abdestillirt.

Wenn das Thermometer einen Siedepunkt von 200° anzeigt, wird die Destillation unterbrochen, das zurückbleibende Basengemisch nach dem Erkalten mit der 10fachen Menge Wasser aufgeköcht und Salzsäure zur Neutralisation zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth, welche Erscheinung auf die Bildung von salzsaurem Amidoazobenzol zurückzuführen ist. Die erfolgte Neutralisation erkennt man leicht daran, dass eine weitere Röthung nicht stattfindet. Durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge kann der grösste Theil des gelösten Amidoazobenzols wieder ausgeschieden werden; dasselbe löst sich mit anderen Verunreinigungen in dem auf der heissen Lösung schwimmenden Diphenylamin, dessen Trennung durch Filtriren durch ein genässtes Filter leicht gelingt.

Die Lösung wird mit Glaubersalz versetzt und hierdurch das *p*-Amidodiphenyl vollständig als Sulfat abgeschieden; das Filtrat wird alkalisch gemacht und das abgeschiedene Oel fractionirt; der über 275° siedende Antheil ist nahezu reines *o*-Amidodiphenyl. Beide Basen lassen sich durch Krystallisation ihrer Salze reinigen.

Das geschilderte Verfahren empfiehlt sich als Darstellungsweise der Amidodiphenyle; die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. des verbrauchten Anilins; es wurden bei Anwendung obiger Mengen ca. 45 g der Basen

---

<sup>1)</sup> Auf ein Molekül Anilin etwa 2½ Moleküle Salzsäure. Ich hielt es für richtig, die Diazotirung von Anilin zu beschreiben, weil noch immer in wissenschaftlichen Laboratorien die Anwendung von 2 Molekülen Säure auf ein Molekül Base gelehrt wird. Jeder Praktiker weiss, dass unter diesen Verhältnissen eine glatte Diazotirung nicht leicht ist.

erhalten, während 900g Anilin wiedergewonnen wurden. Herr Heussler (Liebig's Annalen 260, 233) hat die Zersetzung des Diazoamidobenzols für sich oder in Paraffinlösung untersucht und ebenfalls die Bildung der beiden Amidodiphenyle beobachtet; indess beträgt die nach seinem Verfahren erhaltene Ausbeute kaum den 6. Theil der von mir erreichten.

Wird eine Lösung von Diazobenzol in Chinolin durch Erwärmen zersetzt, so findet ebenfalls Reaction statt; die erwartete Bildung von Phenylchinolin liess sich nicht nachweisen, dagegen war in nicht unerheblicher Menge Amidoazobenzol entstanden. Eine Erklärung dieser complexen Reaction steht aus.

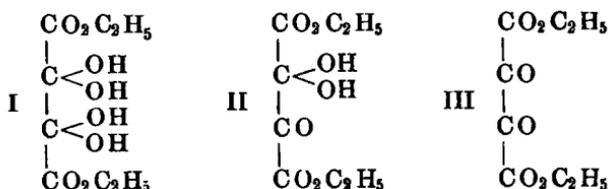
### 288. Richard Anschütz und Emilio Parlato: Ueber den Dioxobernsteinsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit H. Geldermann festgestellt, dass sich bei der Behandlung von dioxyweinsaurem Natrium mit absolutem Alkohol und Salzsäure ein Diäthylester der Dioxyweinsäure bildet, aber es gelang damals nicht, die Verbindung in reinem Zustand zu gewinnen. Der Beweis, dass der gesuchte Ester entstanden war, wurde durch die Gewinnung seiner Hydrazin- und seiner Harnstoff-Verbindung: des Diphenylizin-dioxyweinsäureesters und des Diureido-dioxyweinsäureesters erbracht.

Die Frage, ob der aus der Dioxyweinsäure mit Alkohol und Salzsäure entstehende Aethylester eine Tetroxy- oder eine Dioxy-monoketo- oder schliesslich eine Diketoverbindung ist, ob ihm die Formel I, II, oder III zukommt



veranlasste mich, gemeinschaftlich mit Hrn. Parlato die früheren Versuche wieder aufzunehmen. Diesmal gelang es, den gesuchten Aether herauszuarbeiten und zwar nach der von mir gemeinschaftlich