

## 542. A. Wohl: Zur Kenntniss des Diazobenzols.

(Eingegangen am 15. December.)

Das letzte Heft der Berichte enthält S. 3505 eine vorläufige Mittheilung v. Pechmann's, der bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkal. *p*-Diazotoluollösung eine krystallisirte Benzoylverbindung erhielt, die er als Nitrosobenztoluidid  $C_7H_7N(NO)CO C_6H_5$  anspricht.

Dies veranlasst mich, kurz über die folgenden Versuche zu berichten, die seit einiger Zeit im Gange sind und sich auf die Constitution des Diazobenzols beziehen.

Curtius<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass das Diazobenzolkalium und Diazobenzolsilber von Griess keineswegs die Zusammensetzung haben, welche die Formeln  $C_6H_5N_2OK$  bzw.  $C_6H_5N_2OAg$  verlangen und dass also wirkliche Metallsalze des Diazobenzols bisher nicht bekannt sind.

Das krystallisirte sog. Diazobenzolkalium erhielt Griess<sup>2)</sup> durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in conc. Kalilauge und Concentriren der Flüssigkeit durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Die anderen Salze wurden daraus durch doppelte Umsetzung hergestellt. Curtius weist darauf hin, dass es von vorn herein nicht zu erwarten war, dass eine Diazobenzolverbindung bei einer so gewaltsamen Operation unverändert bleiben würde und hat in der That eine beständige Stickstoffentwicklung während des Erwärmens der stark alkalischen Lösung beobachtet.

Da verschiedentliche Versuche, auf anderem Wege zu einem unzersetzten krystallisirten Diazobenzolkalium zu gelangen, nicht zum Ziele führten, versuchte ich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das gelöste Diazobenzolkalium eine dem Salz entsprechende Benzoylverbindung zu erhalten. Verfährt man hierbei nach der für Alkohole und Amine von Baumann gegebenen Vorschrift, wendet also überschüssiges Alkali an und schüttelt bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches, so wird lediglich Benzanilid gebildet, das durch Zersetzungsproducte des Diazobenzols braun gefärbt ist. Weitere Versuche zeigten, dass die primär entstandene Verbindung gegen überschüssiges Alkali und Wärme sehr empfindlich ist, dass dieselbe aber auch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali erhalten werden kann, wenn man unter Kühlung das Schütteln nur so lange fortsetzt, bis sich die ölige Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt; darin sind dann noch erhebliche Mengen unzersetzten Benzoylchlorides vorhanden, welche mit der Benzoylverbindung des Diazobenzols emul-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3033.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 137, 54.

sionirt sind und dieselbe dadurch vor der zersetzenden Wirkung des Alkalis schützen. Wird ausserdem der Alkaliüberschuss immer in mässigen Grenzen gehalten, so beträgt die Ausbeute 30—35 pCt. der Theorie auf angewendetes Anilin.

Man verfährt zweckmässig folgendermaassen: 9.3 g Anilin werden in 30 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.7) und 100 ccm Wasser gelöst, mit 7.0 g Natriumnitrit, gelöst in 25 ccm Wasser, in der Kälte diazotirt und in eine Lösung von 14 g Kalihydrat in 100 ccm Wasser langsam und unter Kühlung hineingegossen. Dazu lässt man 25 ccm Benzoylchlorid (das Doppelte der theoret. erforderlichen Menge) mit einem Male zufließen und schüttelt unter zeitweisem Einstellen in das Kühlwasser, bis die alkalische Reaction eben verschwindet; alsdann wird von Neuem eine Lösung von 7 g Kalihydrat in 50 ccm Wasser in kleinen Antheilen zugegeben und weiter geschüttelt, bis die ölige Masse an die Oberfläche steigt. Die Flüssigkeit wird mittels der Saugpumpe filtrirt und mit Wasser nachgewaschen, wobei der grösste Theil des unzersetzten Benzoylchlorides mit abgesaugt wird. Den auf dem Filter verbleibenden Rückstand befreit man am besten vom Rest des anhängenden Benzoylchlorides durch Aufstreichen auf poröse Thonteller, reibt dann mit wenig Aether und Alkohol an, saugt mittels der Pumpe ab und wiederholt dies zweimal.

Die so erhaltene Benzoylverbindung bildet schwach gelbliche Nadelchen, ist leicht löslich in Aether und krystallisirt beim Verdunsten desselben in Nadelchen aus; etwas weniger leicht löslich ist sie in Alkohol, wird beim Erwärmen der Lösungen unter Gasentwicklung zersetzt und verpufft lebhaft, wenn sie trocken erwärmt wird. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz bei 67° und verpufft darauf. An der Luft, auf einem offenen Uhrglase aufbewahrt, verwandelt sich dieselbe innerhalb 2—3 Tagen glatt in Benzanilid, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen (Schmp. 160—161°) erhalten und durch eine Stickstoffbestimmung identificirt wurde (gef. 7.45 pCt. N, ber. 7.1 pCt.); der Rückstand zeigte vor dem Umkrystallisiren direct einen Schmelzpunkt von 159°. In einem geschlossenen Wägegöläschen sammeln sich in dem Raume über der nicht ganz trockenen Substanz rothe Dämpfe von Stickstoffoxyden. Die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure oder Schwefelammonium, beides in alkohol. Lösung, führt auch bei Anwendung berechneter Mengen (für die Bildung eines Hydrazines) und guter Kühlung glatt zum Benzanilid.

Phenylhydrazin löst die Verbindung unter Erwärmung und spaltet sie dabei ebenfalls in Benzanilid und salpetrige Säure; von Anilin wird sie ohne Zersetzung gelöst und durch verdünnte Essigsäure wieder unverändert abgeschieden.

Die Stickstoffbestimmung ergab auf die Formel  $C_6H_5N_2OCOC_6H_5$  stimmende Werthe (gef. 12.4 pCt. N ber. 12.4 pCt. N). Da in allen Fällen Benzanilid und salpetrige Säure als Spaltungsprodukte auftreten, ist die Benzoylverbindung des Diazobenzols ohne Zweifel als Nitrosobenzanilid,  $C_6H_5N(NO)COC_6H_5$ , aufzufassen. Diesbezügliche weitere Versuche sind mit Rücksicht auf die obengenannte Veröffentlichung v. Pechmann's abgebrochen worden.

Ferner habe ich versucht, durch Umsetzung einer verdünnten alkalischen Diazobenzollösung mit Silbernitrat zum Silbersalz zu gelangen. Es wurden 0.93 g Anilin in 10 ccm doppeltnormaler Salpetersäure gelöst, mit 0.7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser unter Kühlung diazotirt und in 10 ccm abgekühlte doppeltnormale Kalilauge hineingegossen; hierzu wurde eine Lösung von 1.5 g Silbernitrat hinzugegeben. An der Eintrittsstelle zeigt sich beim Eingiessen der Silberlösung eine Dunkel-färbung von intermediär gebildetem Silberoxyd, die aber sofort verschwindet und in eine gelblichgraue amorphe Fällung, das Silbersalz des Diazobenzols, übergeht. Der Niederschlag ist in Wasser völlig unlöslich und enthält die ganze Menge des angewandten Silbers, da im Filtrat durch Salzsäure nicht die geringste Trübung hervorgerufen wird; derselbe löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, beim Erwärmen tritt starke Gelbfärbung und der Geruch nach Nitrophenol auf.

Zur Reinigung wird der Niederschlag mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann um Spuren von Diazoamidobenzol und Zersetzungsproducte des Diazobenzols zu entfernen, mit etwas Alkohol und so lange mit Aether gewaschen, bis derselbe farblos abläuft. Die Verbindung erscheint dann nach dem Trocknen grauweiss und zeigt eine der Formel  $C_6H_5N_2OAg$  entsprechende Zusammensetzung (gef. 46.6 pCt. Ag, ber. 47.1 pCt. Ag; gef. 11.9 pCt. N, ber. 12.2 pCt.). Das trockne Salz explodirt ganz ausserordentlich leicht unter Abscheidung kohlenstoffhaltigen Silberschwamms; es genügt mitunter schon leises Kratzen mit einem Spatel, um den gesammten Inhalt eines Ubrglases zu verpuffen. Im Schmelzröhrchen tritt die Verpuffung bei  $118^{\circ}$  ein mit scharfem Knall und unter Zertrümmerung des Becherglases; von warmem Wasser (über  $65^{\circ}$ ) wird das Salz unter Braunfärbung zersetzt. In allen diesen Punkten weicht das aus verdünnter alkalischer Diazobenzollösung erhaltene Silbersalz von den von Griess dargestellten ab, welches nach seiner Beschreibung sehr beständig ist und erst bei höherer Temperatur verpufft. Die Frage wird durch eine vergleichende Untersuchung der beiden auf verschiedenen Wegen erhältlichen Silbersalze wie der entsprechenden anderen Metallsalze weiter verfolgt werden.

Mit überschüssigem Jodäthyl reagirt das aus alkalischer Diazobenzollösung erhaltene Silbersalz sehr leicht schon in der Kälte; beim

Verdunsten des überschüssigen Jodäthyls hinterbleibt ein gelbes stickstoffhaltiges Oel, das nicht mehr explosiv und mit Wasserdampf leicht flüchtig ist; ich hoffe hierüber bald näher berichten zu können.

Berlin, II. chem. Institut der Universität.

**543. N. Rosenberg: Ueber einige Derivate der bei 216° C. schmelzenden  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure.**

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. December.)

Behufs genauer Charakterisirung der bei 216° schmelzenden  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure habe ich einige Derivate dargestellt, zu deren Veröffentlichung eine Notiz des Herrn Hosaeus<sup>1)</sup> mich veranlasst. Seit längerer Zeit nämlich bin ich mit einer Reihe von Versuchen — allerdings nach einer ganz anderen Richtung hin — beschäftigt, bei welchen ich mich als Ausgangsmaterial der genannten Säure bediente.

$\beta$ -Oxynaphtoësäureester,  $C_{10}H_6(OH)CO_2C_2H_5$ .

Diese Verbindung erhielt ich nach der für die Darstellung der Ester üblichen Methode durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure. Das in Wasser gegossene ölige Reactionsproduct, welches nach Verlauf von 8—10 Stunden krystallinisch erstarrt war, wusch ich mit verdünnter Natronlauge und kohlen-saurem Natron aus. Die Ausbeute war eine fast quantitative.

Die neue Verbindung ist selbst in kochendem Wasser und in kohlen-sauren Alkalien nahezu unlöslich; schwierig löslich in verdünntem kalten Alkohol, dagegen sehr leicht in heissem Eisessig und in absolutem heissen Alkohol. Aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt erwies sich die Verbindung als ein Aggregat von sternförmig gruppirten Nadelchen. Diese lösten sich leicht auf in Aetzalkalien, in Aceton, Benzol, Chloroform; schwer in Petroläther.

Der  $\beta$ -Oxynaphtoësäureäthyläther lässt sich ohne Zersetzung destilliren; eine Bestimmung des Siedepunktes ergab 290—291° C. bei gewöhnlichem Luftdrucke. Sein Schmelzpunkt liegt bei 85° C. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung hervor. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er wieder in seine Componenten.

Ber. für $C_{13}H_{12}O_3$	Gefunden
C 72.22	72.08 pCt.
H 5.56	5.53 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 3215.