

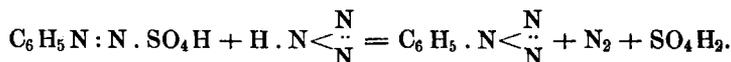
Durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf das Tetraoxydinaphtylmethan oder von Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht ein blauer amorpher Körper. Mit weiteren Versuchen, ein Dioxyxanthen zu erhalten, bin ich beschäftigt.

Bern, Universitätslaboratorium.

### 16. E. Noelting und O. Michel: Direkte Ueberführung von Aminen in Diazoimide mittels Stickstoffwasserstoffsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]  
(Eingangen am 9. Januar.)

Fügt man zur schwefelsauren Lösung einer Diazoverbindung, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, eine Lösung von Stickstoffnatrium oder Stickstoffwasserstoffsäure, so findet momentan Stickstoffentwicklung statt und das der angewandten Base entsprechende Azomid scheidet sich aus. Wir haben gefunden, dass die Reaction glatt nach folgender Gleichung verläuft: z. B. im Falle des Anilins:



Wir haben diese Reaction auf folgende Amine angewandt:

1. Anilin. 6.2 g Anilin wurden in ca. 50 ccm Wasser suspendirt, 25 g concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und bis zur Lösung des Anilinsulfats erwärmt; die Lösung wird dann unter Umrühren abgekühlt, wobei sich ein Theil des Anilinsulfats fein vertheilt ausscheidet, die durch Eisstücke abgekühlte Flüssigkeit diazotirt und zu der Diazolösung alsdann die Lösung von 4.4 g Stickstoffnatrium in Wasser tropfenweise zugesetzt. Sofort nach Zugabe der ersten Tropfen der Stickstoffnatriumlösung entwickelt sich Stickstoff und die Flüssigkeit nimmt den für das Diazobenzolimid charakteristischen Geruch an. Ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde nachdem alles zugegeben, hörte die Entwicklung auf und in der Flüssigkeit schwimmt das gebildete Diazobenzolimid als hellgelbes Oel. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, zur Entfernung etwa gebildeter Spuren von Phenol. Die Ausbeute an Diazobenzolimid war befriedigend. — Bei den ersten Versuchen hatten wir, nach Gattermann, Kupferpulver zugesetzt; es ist aber unnöthig.

2. Orthonitroanilin. Dasselbe verhält sich ganz analog wie Anilin.

Versetzt man die saure Lösung von *o*-Nitrodiazobenzolsulfat mit einer Lösung von Stickstoffnatrium, so findet Stickstoffentwicklung

statt und das entstehende *o*-Nitrodiazobenzolimid scheidet sich sofort als krystallisirter weisser Niederschlag ab. Die Ausbeute ist theoretisch.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product zeigte die früher <sup>1)</sup> für dasselbe angegebenen Eigenschaften. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

Ber. für  $C_6H_4N_4O_2$  Proc.: N 34.14; gef. Proc.: N 34.18.

3. Metanitroanilin und Paranitroanilin. Beide zeigen genau dasselbe Verhalten wie Orthonitroanilin. Die Ausbeuten sind ebenfalls theoretisch zu nennen.

Identificirt wurden die Azoimide durch ihre Eigenschaften, Schmelzpunkte und durch die Stickstoffbestimmung, welch letzteres folgendes Ergebnis lieferte:

Ber. für  $C_6H_4N_4O_2$ : *m*-Nitrodiazobenzolimid Proc. N: 34.14, *p*-Nitrodiazobenzolimid 34.14; gef. Proc.: N 34.15, N 34.10.

1, 2, 4-Binitroanilin. Auch diese Base lässt sich nach dieser Methode glatt in das entsprechende Azoimid überführen, und zwar ist es uns gelungen, das Azoimid auf diesem Wege rein und krystallisiert darzustellen, was nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht gelingt<sup>2)</sup>.

Gearbeitet wurde wie folgt:

3.7 g Binitroanilin wurden wie früher <sup>3)</sup> angegeben, diazotirt und zur filtrirten Diazolösung 1.3 g Stickstoffnatrium, in Wasser gelöst, zugesetzt. Das Diazoimid scheidet sich unter Stickstoffentwicklung ab. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Diazoimid wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Binitrodiazobenzolimid stellt weisse, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln dar, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt  $65^0$  unter Zersetzung.

Ber. für  $C_6H_3N_5O_4$  Proc.: N 33.49; gef. Proc.: N 33.39.

5. Sulfanilsäure. Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Diazosulfanilsäure Stickstoffwasserstoffsäure, so findet momentan Stickstoffentwicklung statt und die Lösung enthält Diazobenzolimidsulfosäure, welche durch Zusatz von Phenylhydrazin als Phenylhydrazinsalz  $HO_3S \cdot C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} \cdot C_6H_5NHNH_2 + H_2O^4)$  isolirt werden kann.

Wenn man Stickstoffwasserstoffsäure zur Verfügung hat, so ist diese Methode (oder die in der folgenden Abhandlung beschriebene, mit Hydrazin) entschieden die bequemste zur Darstellung von aromatischen Azoimiden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3340.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3339.

<sup>4)</sup> Griess, diese Berichte 20, 1529.