

wässrig-alkalischer Lösung schwer zu erhalten, dagegen entsteht es beim directen Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180—190°. Das Acetat scheint ölig zu sein.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. A. Jensen, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, sage ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank.

68. Eug. Bamberger: Ueber die Diazobenzolsäure.

[III. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

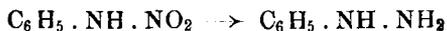
In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ wurde darzuthun versucht, dass die Diazobenzolsäure, das Oxydationsproduct des Diazobenzols, das Anilid der Salpetersäure ist. In der That findet ihre ausgeprägte Säurenatur (für welche man weitere Belege im experimentellen Theil findet), ihre Zerlegbarkeit in Anilin und Salpetersäure, endlich die überraschend leicht erfolgende Umlagerung in Nitranilin einen befriedigenden Ausdruck in einer der beiden Formeln:



von welchen die erste — wie bereits früher betont wurde — dem Gesamtverhalten der Säure entschieden besser Rechnung trägt.

Ich werde im Folgenden zu zeigen versuchen, dass die Phenylnitraminformel in der That allein in Betracht kommen kann.

Eine Lücke in der bisherigen Beweisführung war vor Allem der Misserfolg bei allen Versuchen, Diazobenzolsäure durch Reduction in Phenylhydrazin zu verwandeln. Derselbe beruhte indess, wie sich inzwischen herausgestellt hat, nur auf der ungeeigneten Auswahl²⁾ des Reductionsmittels: bedient man sich des Natriumamalgams bei niederer Temperatur, so verwirklicht sich der Process



sehr leicht — freilich auch hier nicht ohne Begleitung von Nebenreactionen, als deren Producte neben dem Phenylhydrazin auftreten:

¹⁾ Diese Berichte 26, 482. Dort ist übrigens auf Zeile 1 der Fussnote vor »Schmp. 70°« das Wort »Diphenyl« ausgelassen.

²⁾ Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, Zink und Kalilauge, Eisenvitriol und Ammoniak, Zink und Essigsäure etc. . . . entsteht keine Spur Phenylhydrazin. Ebenso wenig durch alkoholisches Schwefelammonium, welches Diazobenzolsäure bei halbstündigem Erhitzen auf kochendem Wasserbad überhaupt nicht (merkbar) verändert.

Anilin, etwas Diazobenzol und zwei weitere Substanzen, deren geringe Menge eine genauere Untersuchung nicht zuließ.

Vor Allem galt es, die Bindungsart des einen — ausserhalb der Phenylgruppe befindlichen — Wasserstoffatoms festzustellen, denn darauf allein beruht der Unterschied der oben neben einander gestellten Säureformeln.

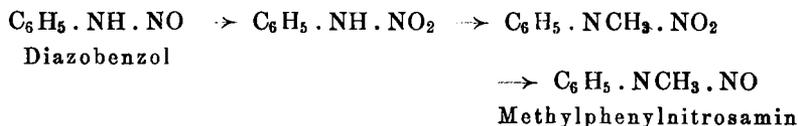
Diesem Zweck dienten die später beschriebenen Ester.

Das Verhalten des » α -Methylesters« sowohl gegen Kaliumhydrat wie gegen Reductionsmittel beweist, dass er das Methylanilid der Salpetersäure

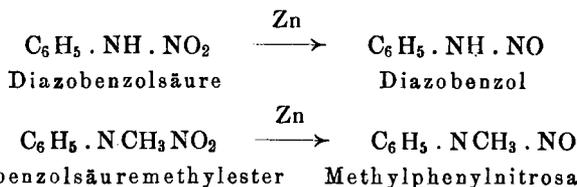


oder »Phenylmethylnitramin« ist. Alkalien zerlegen ihn hydrolytisch in Methylanilin und Salpetersäure. Zink und Essigsäure führen ihn in asymmetrisches Methylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, über. Der Bildung des letzteren geht diejenige des Methylanilinnitrosamins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$ voran. Man hat es ganz in seiner Gewalt, dieses oder jenes zum Hauptproduct der Reaction machen — es kommt dabei lediglich auf die Menge des Zinkstaubs an. Durch weitergehende Reduction entsteht auch Methylanilin; Anilin aber niemals, auch nicht spurenweis.

Die damit vollzogene Umwandlung des Diazobenzols in Methylphenylnitrosamin:



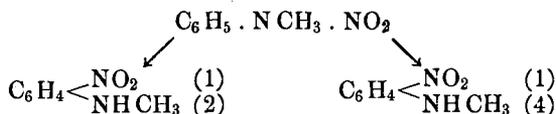
ist von besonderem Interesse, denn dadurch erscheint das Diazobenzol als erstes Glied in der Reihe der aromatischen Nitrosamine. Die Homologiebeziehung beider Körper offenbart sich auch darin, dass sie auf völlig gleiche Weise aus zwei Homologen Verbindungen, der Diazobenzolsäure und ihrem Methylester, entstehen:



Es liegt natürlich nahe, das Homologieverhältniss durch Ueberführung des Diazobenzols in das Nitrosamin mittels Methyljodid auch direct zu erweisen, indess ist diese Umwandlung bisher nicht einwandfrei gelungen. In Gemeinschaft mit Hrn. Kötschet ausgeführte Versuche haben mich aber zu der Ueberzeugung gebracht, dass sie möglich ist.

Der Methylester gleicht der Diazobenzolsäure in mancher Beziehung — namentlich, was die Neigung zur Umlagerung betrifft. Es wurde früher gezeigt, dass die Säure sich unter den verschiedensten Bedingungen in ein Gemenge von Ortho- und Paranitranilin verwandelt. Ich kann hinzufügen, dass es zu dieser Atomwanderung nicht einmal eines chemischen Eingriffs bedarf: es genügt dazu bereits andauernde Belichtung (s. exper. Theil).

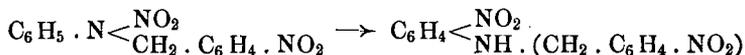
Ganz analog verhält sich der Diazobenzolsäuremethylester; er geht mit überraschender Leichtigkeit in ein Gemenge der zwei isomeren Methylnitraniline über:



unter welchen auch in diesem Fall die Orthoverbindung weitaus überwiegend ist.

Da beide Substanzen bisher noch nicht dargestellt sind, wurden sie auf anderem Wege — durch Methylierung von Ortho- resp. Paranitranilin — bereitet und mit den Umlagerungsproducten des Diazobenzolsäuremethylesters identificirt. (S. den Anhang.)

Ebenso leicht lagert sich der Paranitrobenzylester der Diazobenzolsäure in paranitrobenzylirtes Orthonitranilin um:



Die Ueberführung der Diazobenzolsäure in Phenylmethylnitramin (durch Methylierung) ist noch nicht ausreichend, um die Annahme einer Imidgruppe im Molekül der Säure zu rechtfertigen: man weiss, wie häufig Atomverschiebungen bei derartigen Alkylierungen beobachtet sind.

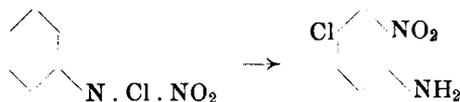
Die Anwendung der gewöhnlichen Mittel zum Nachweis des Imidradicals — Säureanhydride, Phenylsenföl, Phenylcyanat u. s. w. — scheidet in diesem Falle an der starken Acidität der Diazobenzolsäure; Phenylcyanat wirkt zwar augenblicklich ein, sogar mit explosionsartiger Heftigkeit — allein in ziemlich complicirter, im experimentellen Theil näher zu erörternder Weise.

Dagegen verräth sich die Imidgruppe bei der Behandlung mit Chlorkalk; derselbe erzeugt ein ölig ausfallendes, schnell dunkelndes Product

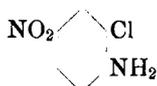


welches schon in der Kälte aus Salzsäure Chlor entbindet und mit aromatischen Basen die für Chlorimide charakteristischen Färbungen hervorruft. Das Chlorproduct zeigt die Umlagerungsfähigkeit seiner Muttersubstanz in gesteigertem Maasse: schon nach eintägigem Stehen —

es bedarf dazu garnicht der Beihülfe des Lichts — bleiben die Chlorimidreactionen aus und statt des ursprünglichen Körpers hat man nun das Umlagerungsproduct: Parachlororthonitranilin

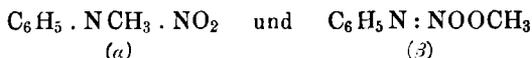


in Händen. Sehr wahrscheinlich entsteht gleichzeitig auch hier (in geringer Menge) das stellungsisomere Paranitroderivat



Ich habe den bisher allein erwähnten, aus diazobenzolsaurem Natrium und Jodmethyl gewonnenen Methyl ester als » α « bezeichnet zum Unterschied von einem zweiten, welcher auf gleiche Weise aus dem Silbersalz entsteht. Leider ist es nicht gelungen, denselben frei von der α -Verbindung zu erhalten. Das erhaltene Oel zeigt zwar in einer Kältemischung entschiedene Neigung zur Krystallisation, allein das Erstarrete (vermuthlich nur beigemengter α -Ester) schmilzt schon bei Zimmertemperatur in dem umgebenden Oel. Destillation — selbst unter stark vermindertem Druck — ist ausgeschlossen, weil die Substanz sich bereits bei gelindem Erwärmen, sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, wie man an dem schnell zunehmenden Dunkeln beobachten kann; eine Probe, welche einige Monate in einem zugeschmolzenen Gläschen ruhig aufbewahrt worden war, explodirte unter heftigem Knall, als man dasselbe in die Hand nahm; das Gefäß war zu Staub zertrümmert.

Obwohl — wie gesagt — die Reindarstellung dieses mit dem α -Ester isomeren » β «-Esters nicht gelungen ist, glaube ich doch auf Grund seines Verhaltens die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass er ein Gemenge der beiden Verbindungen ¹⁾



darstellt. Was ihn vom α -Ester wesentlich unterscheidet und zu dieser Formulirung Veranlassung giebt, ist Folgendes:

- 1) Der angenehm blumeuartige Geruch,
- 2) die schnelle Selbstzersetzung,
- 3) die stürmische Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd beim Erwärmen mit Mineralsäuren,

¹⁾ Auch bei der Behandlung von diazobenzolsaurem Natrium mit Jodmethyl bildet sich (sehr wenig) β -Ester neben dem Isomeren.

4) die rothviolette Färbung, welche er augenblicklich¹⁾ in einer Lösung von α -Naphtylamin in Eisessig hervorruft und welche von der durch Diazverbindungen bewirkten kaum zu unterscheiden ist. Diese Reaction ist vielleicht ein Hinweis auf das Vorhandensein der Diazo-Gruppe ($C_6H_5N:N$),

5) die Fähigkeit, bei der Behandlung mit Säuren oder gewissen Reductionsmitteln Anilin abzuspalten;

dass daneben gleichzeitig auch Methylanilin erhalten wird, führe ich auf den beigemengten α -Ester zurück.

Die Constitutionsfrage ist natürlich so lange als eine offene zu betrachten, als der β -Ester nicht in reinem Zustand isolirt ist.

Experimenteller Theil.

Diazobenzolsäure.

Handelt es sich lediglich um die Darstellung der Diazobenzolsäure, so vereinfacht sich die Aufarbeitung der mittels Ferridcyan- kalium oxydirten Diazolösung wesentlich, da die Abscheidung der zahlreichen Nebenproducte unnöthig ist. Man verfährt nach den Angaben in diesen Berichten 25, 472. Sobald die Oxydationsflüssigkeit mit R-Salz nicht mehr reagirt, säuert man mit 30proc. Schwefelsäure unter Eiskühlung an, bis Congopapier rein blau gefärbt wird; dann äthert man sofort erschöpfend aus und entzieht der ätherischen Schicht die Säure durch mehrmaliges Durchschütteln mit starkem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird einige Zeit mit Thierkohle gekocht, durch Eindampfen concentrirt und unter Eiskühlung angesäuert; die Diazobenzolsäure scheidet sich als Krystallbrei aus, welcher abgesaugt, ausgewaschen und auf porösem Porzellan im Dunkeln getrocknet wird. Der geringe Rest, der im Filtrat verbleibt, kann mittels Aether gesammelt werden. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt in der Regel 55 pCt. vom angewendeten Anilin.

Der in der vorigen Abhandlung gegebenen Beschreibung der Säure ist noch hinzuzufügen, dass ihre Alkalisalze in Form glänzend- weisser Blättchen abgeschieden werden, wenn man die alkoholische Lösung mit alkoholischem Natrium- resp. Kaliumäthylat versetzt; das Natriumsalz ist in Alkohol weniger schwer löslich als das Kaliumsalz.

Diazobenzolsaures Kalium, $C_6H_5N_2O_2K$.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2K$.

Procente: K 22.16.

Gef. » » 22.06.

¹⁾ Der α -Ester bleibt unter diesen Umständen vollkommen farblos; erst beim Erwärmen oder nach längerem Stehen (besonders am Licht) tritt Rothfärbung ein, vielleicht, indem er auf Naphtylamin oxydirend wirkt. Uebrigens färbt sich eine Eisessig-Naphtylaminlösung schon an und für sich nach längerer Zeit.

Diazobenzolsaures Natrium, $C_6H_5N_2ONa$.Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2ONa$.

Procente: Na 14.37.

Gef. » » 14.35.

Die Stärke der Diazobenzolsäure, die sich auch durch die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Ammoniumsalzes¹⁾ zu erkennen giebt, ist durch elektrische Widerstandsbestimmung ermittelt worden. Hr. Häuptli, welcher die betreffenden Versuche auszuführen die Güte hatte, theilt mir darüber Folgendes mit:

$$\mu_{\infty} = 358$$

v	μ	100m	100k
128	14.02	3.9110	0.001247
256	20.70	5.7821	0.001386
512	33.44	9.3408	0.001880
1024	57.16	15.9360	0.002966
2048	102.25	28.5625	0.005576

Die stetige, starke Zunahme von 100k ist auf die bei der Versuchstemperatur von 25° schnell erfolgende Bildung von HNO_2 zurückzuführen. Wenige Tropfen der Säurelösung gaben sehr bald mit Jodkalium und Schwefelsäure die Nitritreaction. Die ersten Werthe, denen zufolge Diazobenzolsäure etwas schwächer wie Essigsäure ist, scheinen mir die richtigeren, da ich sehr rasch arbeiten konnte. Vom Werthe 1024 an musste ich länger warten.«

Umlagerung der Diazobenzolsäure durch Licht.

Die Beobachtung, dass die farblose Säure an Licht allmählich gelbbraun wird, gab die Veranlassung, sie mehrere Wochen lang während des vergangenen, an hellen Tagen ungewöhnlich reichen Sommers dem Licht zu exponiren. Eine Schale mit Wasser schützte die Substanz (1 g) vor merklicher Erwärmung. Die schliesslich völlig schwarz, harzig und halbweich gewordene Masse wurde unter Zusatz von Alkali²⁾ mit Wasserdampf behandelt. Das gelbe Destillat gab an Aether Orthonitranilin ab, welches nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser (unter Mithilfe von Thierkohle) chemisch rein war. Es wurde ausser durch Schmelzpunkt etc. auch durch Reduction zu Orthophenylendiamin identificirt.

In der rückständigen Flüssigkeit, welche kochend durch ein feuchtes Filter gegossen wurde, konnte Paranitranilin — obwohl nur

¹⁾ Man kann die ammoniakalische Lösung der Säure fast zur Trockne eindampfen, ohne dass Dissociation eintritt. Das Ammonsalz hinterbleibt in glänzenden weissen Nadeln und zerfällt erst bei andauerndem Erhitzen allmählich in Säure und Ammoniak.

²⁾ Die Säure wird durch reines Wasser bei 100° umgelagert, bei Zusatz von Alkali aber bleibt sie unverändert.

in geringer Menge vorhanden -- leicht nachgewiesen werden. Es wurde durch Ausäthern und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in reinem Zustand erhalten. Auch hier ist ausserdem noch sein Reductionsproduct — Paraphenylendiamin — durch die typischen Reactionen (Lauth'sches Violett, Indamin etc.) identificirt worden.¹⁾

Dass Diazobenzolsäure in gleicher Weise durch Temperaturerhöhung oder durch Mineralsäuren umgelagert wird, ist bereits in der früheren Mittheilung angegeben. Ich füge hinzu, dass diese Operation auch gut von Statten geht, wenn man getrocknetes Salzsäuregas in die auf 0° abgekühlte, ätherische Lösung der Säure einleitet. Man findet dann die Chlorhydrate des Ortho- und Paranitranilins sehr bald als dicke Krystallkrusten abgeschieden; ein geringer Theil verbleibt im Aether.

Ueberführung von Diazobenzolsäure in Phenylhydrazin.

4 g Säure wurden, in Portionen von je 1 g, in möglichst wenig verdünnter Lauge gelöst und unter Eiskühlung und mit Rührvorrichtung mittels insgesamt 200 g vierprocentigen Amalgams allmählich reducirt. Ab und zu wurde die Alkalität durch Schwefelsäurezusatz vermindert. In der Lösung ist sehr bald die Gegenwart von Diazobenzol nachweisbar: sie giebt mit Essig-Naphtylamin und mit R-Salz kräftige Färbung.

Die alkalische Flüssigkeit wurde nach beendeter Reduction erschöpfend (bis Fehling's Lösung nicht mehr reducirt wurde) ausgeäthert; sie enthält alsdann noch kleine Mengen unveränderter Säure, welche man leicht wiedergewinnen kann. Der Aether giebt die bei der Reduction entstehenden Basen — Phenylhydrazin und Anilin — beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure ab. Dieselben wurden auf folgende Weise nachgewiesen:

Das Basengemisch wurde mit essigsäurehaltigem Wasser, dann mit Benzaldehyd versetzt. Der ausgeschiedene, erst ölige, aber bald erstarrende Niederschlag war durch dreimalige Krystallisation aus kochendem Alkohol in glasglände, farblose Prismen von constantem Schmelzpunkt 154—155° verwandelt²⁾, welche sich in jeder Beziehung mit vergleichshalber dargestelltem Benzaldehydphenylhydrazon identisch erwiesen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.39.

¹⁾ Es scheint, dass auch das Methylphenylnitrosamin die Fischer-Hepp'sche Umlagerung in *p*-Nitrosomethylanilin durch Sonnenlicht erleidet.

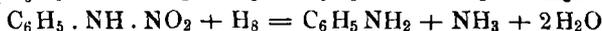
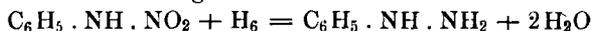
²⁾ Der Schmelzpunkt ist in der Literatur etwas zu niedrig (152.5°) angegeben.

In einem anderen Falle wurde die verdünnt essigsäure Lösung der beiden Basen mit Brenztraubensäure versetzt und die (beim Reiben mit dem Glasstab erfolgende) Abscheidung durch Auflösen in Ammoniak, Wiederausfällen mit Säure und drei- bis viermaliges Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol (mit Thierkohle) gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften der Phenylhydrazonbrenztraubensäure.

Der Nachweis des Anilins ist mittels Chlorkalk leicht zu führen. Um es in krystallisirter Form abzuschneiden, wurde das rohe Basengemenge mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge geschüttelt. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich aus der filtrirten Lösung ein bald krystallinisch erstarrender Niederschlag ab, der sich erst nach etwa zehnmalem Umkrystallisieren aus Alkohol als reines Benzolsulfanilid vom constanten Schmelzpunkt $108-109^{\circ}$ erwies¹⁾. Vor dieser gründlichen Reinigung war es mit der entsprechenden Phenylhydrazinverbindung gemengt, wie die Wirkung auf heisse Fehling'sche Lösung ergab. Das Benzolsulfanilid wurde schliesslich noch durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure verseift.

Da sich bei der Reduction der Diazobenzolsäure neben Phenylhydrazin stets Anilin bildet, muss auch Ammoniak entstehen; dasselbe ist in der alkalischen Reduktionsflüssigkeit leicht nachzuweisen.

Die beiden Gleichungen



geben übrigens kein erschöpfendes Bild von der Wirkung des Amalgams, denn in dem mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelten Aether hinterbleiben zwei weitere Reduktionsproducte, welche durch Destillation im Dampfstrom gereinigt werden können. Wiederholt man diese Destillation unter Zusatz reichlicher Mengen starker, 30 proc. Natronlauge, so geht nur die eine — als gelbes, aromatisch riechendes Oel — über, während die andere (von phenolartigen Eigenschaften) sich erst nach dem Ansäuern verflüchtigt. Die Quantitäten waren zur Untersuchung zu gering.

Sehr geringe Mengen Phenylhydrazin entstehen (neben viel Anilin) auch bei der Reduction der Diazobenzolsäure mittels Zinkstaub und Ammoniak.

α-Diazobenzolsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{NO}_2$.

5 g Säure und 0.8 g Natrium — jedes in 8 g Methylalkohol gelöst — werden zusammen mit 5.5 g Jodmethyl etwa eine Woche bei

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Benzolsulfanilids wird verschieden angegeben: von Biffi zu 110° , von Gericke zu 105° und von Wallach zu 102° . Ich beobachtete sowohl an dem aus Diazobenzolsäure wie an einem aus käuflichem Anilin dargestellten Präparat $108-109^{\circ}$.

Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit erwärmt man die Lösung noch einige Stunden auf dem Wasserbad und befreit sie vom grössten Theil des Methylalkohols durch Destillation. Darauf giesst man sie in alkalihaltiges Wasser und sammelt den Methylester mit Aether. Letzterer hinterlässt — nachdem er zuvor mit Lauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet ist — ein dunkelgelbes Oel, welches in der Kälte freiwillig nach einiger Zeit — auf Einsaat eines Kryställchens der nämlichen Substanz aber sofort zu dicken, wohlausgebildeten, anscheinend rhombischen Prismen erstarrt. Zur Entfernung der eingeschlossenen Mutterlauge saugt man die zuvor pulverisirten Krystalle auf einer gut ziehenden Pumpe ab und wäscht sie mit etwas Ligroïn. Durch wiederholtes Ausfrieren und Absaugen entzieht man dem jedesmal erhaltenen öligen Filtrat so lange weitere Mengen des krystallisirten Esters, als noch feste Substanz abscheidbar ist. Man gewinnt so insgesamt mehr als 80 pCt. der Theorie. Das schliesslich nicht mehr zum Erstarren zu bringende Oel enthält vor Allem den isomeren β -Ester, wie der Geruch und die Naphtylaminreaction zeigt. Der α -Ester ist nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroïn rein¹⁾. Aus der alkalischen Flüssigkeit können geringe Mengen unveränderter Säure zurückgewonnen werden.

α -Diazobenzolsäuremethylester scheidet sich aus dem Schmelzfluss oder aus verdunstendem Aether in den erwähnten glänzenden, compacten Prismen, aus erkaltendem Ligroïn aber in flachen, atlasglänzenden, breiten Nadeln oder in naphtalinähnlichen Blättchen ab. Er schmilzt bei 38.5—39.5° und ist in den organischen Solventien — ausser Ligroïn — sehr leicht, in Wasser äusserst schwer löslich. Er ist geruchlos, unempfindlich gegen Licht und mit Dampf fast unzer setzt flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: C 55.26, H 5.26.

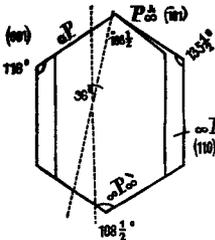
Gef. » » 55.32, » 5.17.

Eisessig- α -naphtylamin verändert ihn zunächst garnicht; Färbung tritt erst nach mehrtägigem Stehen (im Dunkeln) auf; bei directem Sonnenlicht nach einigen Stunden. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält er sich wie die Säure: er verpufft damit und löst sich mit brauner Farbe.

Die grosse Haftenergie der Stickstoffalkylbindung zeigt sich in der Beständigkeit des Diazobenzolsäureesters gegen verseifende Agentien: nachdem 0.5 g 2 Stunden lang mit 2 g Kaliumhydrat und 18 g Methylalkohol auf dem Wasserbad erhitzt worden waren, konnten 0.45 g des Esters unverändert zurückgewonnen und nur 0.02 g Säure

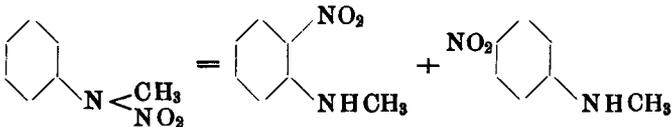
¹⁾ Der Ester kann auch — aber weniger gut — durch Erwärmen der Säure mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl dargestellt werden.

isolirt werden; das Resultat blieb fast das gleiche, als die Temperatur auf 100° gesteigert wurde.

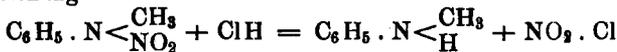


Behufs

Umlagerung des α -Diazobenzolsäuremethylesters,



(eine Reaction, neben welcher sich in sehr geringem Maasse auch die der Gleichung



entsprechende Spaltung vollzieht), kocht man denselben (4 g) mit 30procentiger Schwefelsäure (60 ccm) etwa 30 Minuten: Gasentwicklung findet dabei kaum oder garnicht statt. Vorgelegte Eisenoxydulösung nimmt keinen Stickstoff auf (vergl. unten bei β -Ester).

Aus der sauren Flüssigkeit können die beiden Methylnitraniline¹⁾ leicht isolirt werden; gleichzeitig entstehen sehr geringe Mengen saurer Substanzen, welche Nitrophenoleigenschaften zeigen und von welchen eine in Form langer seideglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112° (also wohl *p*-Nitrophenol) isolirt wurde. Endlich ist eine Base nachweisbar, welche aus stark saurer Lösung nicht mit Wasserdampf überdestillirt und von dem (mit Dampf nur schwer flüchtigen) *p*-Nitromethylanilin durch Ausschütteln der Aetherlösung mit stark verdünnter Salzsäure leicht getrennt werden kann. Sie wurde mittels Benzolsulfochlorid und Kalilauge in die in feinen, atlasglän-

¹⁾ Das *o*-Nitromethylanilin musste, um es ganz rein zu erhalten, mehrere Male aus verdünntem Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt werden. Es scheint zunächst eine erst durch diese Krystallisation zu beseitigende Beimengung eines kernmethylirten Orthonitranilins zu enthalten ($\text{C}_6\text{H}_3 < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$, welches

aus dem Methylester durch Wanderung von CH_3 und NO_2 entstehen könnte), denn es giebt — bevor es ganz rein ist — mit Zink und Salzsäure reducirt und dann mit Nitrit versetzt eine Lösung, die deutlich mit R-Salz kuppelt.

zenden Nadeln vom Schmelzpunkt 78—79° krystallisirende Benzolsulfoverbindung übergeführt und dadurch als Monomethylanilin erkannt. Anilin war auch nicht spurenweis entstanden.

Da der Umlagerungsprocess des α -Diazobenzolsäureesters besser in Ligroïnlösung ausgeführt wird, so gebe ich die Details der Aufarbeitung für diese Methode:

In eine mit Eis gekühlte Ligroïnlösung des Esters (1.8 g), welche aus Löslichkeitsgründen etwas absoluten Aether enthielt, wurde scharf getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Sehr bald wird die Flüssigkeit grün, dann trüb und nach halbstündiger Behandlung ist die Gefässwand mit einer rosettenförmig angeordneten, theilweis braungelben und harzigen Krystallmasse bedeckt. Nach 2 Stunden giesst man das Ligroïn ab und wäscht mit Ligroïn nach. Der Rückstand -- ein Gemenge von Chlorhydraten -- wiegt etwa 2 g.

Er wird mit alkalischem Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Die Aetherschicht giebt an verdünnte Salzsäure unwägbare Mengen einer Base ab, die mit Chlorkalk eine gelbe Trübung erzeugt und durch Benzolsulfoylirung das bekannte Benzolsulfomethylanilid vom Schmelzpunkt 78—79° liefert, also Methylanilin ist. Wenn man die Umlagerung mit Schwefelsäure bewirkt (s. oben), entsteht etwas mehr davon.

Im Aether verbleiben *o*- und *p*-Nitromonomethylanilin; man trennt sie durch Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von Schwefelsäure; so lange das Destillat orangeroth ist, geht der Orthokörper (mit äusserst wenig Para) über; wenn es nur mehr schwach gelb abtropft, setzt man die Destillation (nach vorherigem Alkalisiren mit Soda) fort; alsdann verflüchtigt sich noch die Paraverbindung in ziemlich geringer Menge; der grösste Theil derselben bleibt im Rückstand und scheidet sich beim Erkalten in langen gelben Nadeln aus.

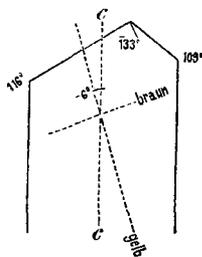
Orthonitromonomethylanilin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NHCH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$ — durch Ausäthern des Dampfdestillats und mehrfache Krystallisation aus leichtflüchtigem Petroläther leicht in reinem Zustand isolirbar — krystallisirt in prachtvoll orangerothern, bläulich violett schimmernden, langen Nadeln von häufig rosettenartiger Anordnung, welche bei 35—36° schmelzen und in den üblichen Solventien leicht löslich sind. Nur (leichtflüchtiges) Ligroïn und besonders Wasser nehmen sie in der Kälte schwer und selbst kochend nicht leicht auf; beide eignen sich gut zum Umkrystallisiren. Da die Substanz sehr zur Ueberschmelzung neigt, ist es rathsam, die Ausscheidung in starrer Form durch Rühren und Abkühlung zu beschleunigen. In concentrirten Säuren löst sich Orthonitromethylanilin farblos auf, um sich auf Wasserzusatz wieder in gelben Krystallen abzuscheiden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » » 55.33, 55.3, » 5.56, 5.57, » 18.11.

Mit Zink und Salzsäure liefert es eine Lösung (Methylorthophenylendiamin), welche die typische Eisenreaction der Orthodiamine zeigt. Natriumnitrit scheidet aus der concentrirten salzsauren Lösung ein öliges, weisses Nitrosamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO)CH_3$, ab, das die Liebermann'sche Reaction giebt.



Ueber die Krystallform des Orthonitromethylanilins theilt mir Hr. Prof. Grubenmann Folgendes mit:

» Krystallographisch undeutlich entwickelt, vorwiegend pinakoidal; auf dem Pinakoïd besteht eine — Auslöschungsschiefe von $51\frac{1}{2}^{\circ}$ gegenüber der Verticalcoordinate; in dieser Auslöschungsrichtung geht gelbes, senkrecht dazu braunes Licht durch, welches letzteres stärker absorbt wird. Auf dem Pinakoïd tritt eine Bisectrix aus. — System monoder asymmetrisch.«

Paranitromonomethylanilin, $C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 & (1) \\ \backslash & \\ NHCH_3 & (4) \end{matrix}$, krystallisirt in stark glänzenden, leedergelben, breiten Prismen (aus reinem Alkohol auch in Blättchen) vom Schmelzpunkt $150-151^{\circ}$, welche sich in Alkohol, Chloroform, Benzol — namentlich in der Hitze — ebenso in Aether und Aceton leicht, in Ligroïn aber und Wasser — vornehmlich kaltem — schwer lösen. Besonders charakteristisch ist das prachtvoll violette Leuchten der Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » » 55.05, » 5.48, » 18.49.

Zink und Salzsäure erzeugen eine farblose Lösung (Methylparaphenylendiamin), welche die Reactionen aromatischer Paradiamine in typischer Weise erkennen lässt.

Das Nitrosamin des *p*-Nitromethylanilins,



fällt auf Zusatz von Natriumnitrit zur concentrirten salzsauren Lösung in farblosen Krystallflocken aus, welche aus erkaltendem Alkohol in atagläänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $101-102^{\circ}$ krystallisiren und in den üblichen Solventien — insbesondere Chloroform, Benzol und Aceton — leicht löslich sind. Schwerer löslich sind sie in kaltem Ligroïn und (selbst siedendem) Wasser. Sie geben die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_3$.

Procente: N 23.20.

Gef. » » 22.95.

Das Ligroinfiltrat der salzsauren Nitromethylaniline enthält ausser Spuren dieser Basen noch sehr geringe Mengen einer Substanz mit Nitrophenoleigenschaften, welche erst nach dem Ansäuern von Aether aufgenommen wird.

Hydrolyse des α -Diazobenzolsäuremethylesters.¹⁾

0.45 g werden mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und 4 g Kaliumhydrat im Oelbad erhitzt. Bei etwa 180° beginnen mit dem Wasser ölige Basen abzudestilliren. Man lässt die Temperatur bis auf 220° steigen. Das Destillat — deutlich nach Ammoniak und Methylamin riechend — enthält neben Methylanilin auch (durch Chlorkalk nachweisbares) Anilin; ein Theil der secundären Base wird durch das stark erhitze, concentrirte Alkali offenbar in Anilin und Methylamin zerlegt.

Das Basengemisch wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Ausäthern kleine Mengen von Nitromethylanilin (?) entfernt. Die durch Alkali wieder abgeschiedenen Aniline werden dann in saurer Lösung so lange mit Nitrit versetzt, bis ein Ueberschuss des letzteren mit Jodkaliumstärkepapier nachweisbar war. Aether nahm nun reines Methylanilinnitrosamin auf, während die Anwesenheit von Diazobenzol in der wässrigen Flüssigkeit leicht nachzuweisen war.

Zur Identificirung des öligen Nitrosamins schien uns sein Geruch, seine Dampflichkeit und die Liebermann'sche Reaction nicht ausreichend; wir lagerten es daher nach der Vorschrift von Fischer und Hepp mittels Alkohol-Aether-Salzsäure in das Paranitrosomethylanilin um, dessen stahlblaue Prismen mit allen von den Entdeckern angegebenen Eigenschaften²⁾ erhalten wurden.

Im Rückstand der Kalischmelze war salpetrige Säure resp. Salpetersäure nachweisbar.

Reduction des Diazobenzolsäuremethylesters zu α s.-Methylphenylhydrazin Monomethylanilin und Methylphenylnitrosamin.

2 g Ester werden in 20 ccm mit Eis versetzter, reiner Essigsäure gelöst und unter fortwährender Kühlung allmählich (im Verlauf von 1—2 Stdn.) 15 g Zinkstaub eingetragen. Unter diesen Umständen spielen sich fast ausschliesslich die folgenden zwei Reactionen ab:



¹⁾ Diese Hydrolyse ist noch in München mit Herrn Dr. Landsteiner ausgeführt worden. — Da der Ester sich schon bei 100° von selbst allmählich zersetzt (vermuthlich umlagert), so tritt, noch ehe die Einwirkung des Kalis beginnt, bereits ein Destillat gelber Tröpfchen im Kolbenhals auf.

²⁾ Bez. des Schmp. s. später.

Die Reductionsflüssigkeit wird in gekühlte Natronlauge filtrirt und die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, mit welchem zuvor auch der rückständige Zinkstaub extrahirt war. In der wässrigen Lösung ist Ammoniak nachweisbar.

Die Aetherschicht gab fast ihren ganzen Inhalt beim Durchschütteln an verdünnte Salzsäure ab; was sie zurückbehielt, war unwägbar. Aus der Salzsäure wurden die gelösten Basen in bekannter Weise isolirt. Sie erwiesen sich als Gemenge von Methylanilin und asymmetrischem Methylphenylhydrazin: Chlorkalk erzeugte eine gelbliche Trübung und Fehling's Lösung wurde erst in der Wärme reducirt.

Zur Trennung benutzte man die sehr empfehlenswerthe Methode, welche Hinsberg¹⁾ für primäre, secundäre und tertiäre Basen vorgeschlagen hat: man schüttelte mit verdünnter Kalilauge und Benzolsulfchlorid, bis die zunächst breiartig ausgeschiedene Masse völlig erstarrt war. Nachdem sie filtrirt, sorgfältig ausgewaschen (Gewicht = 0.8 g) und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt war, stellte sie schliesslich kleine atlasglänzende Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 78—79° dar und erwies sich dadurch als das kürzlich²⁾ bekannt gewordene Benzolsulfomethylanilid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NCH_3 \cdot (C_6H_5)$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NSO_2$.

Procente: N 5.66.

Gef. . » » 5.85.

Das alkalische Filtrat schied auf Säurezusatz zunächst nur eine Trübung, sehr bald aber weisse, glänzende Krystallnadelchen ab, deren anfänglicher Schmelzpunkt von 126—129° nach zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 131.5—132° lag. Die aus Alkohol, welcher leicht löst, anschliessenden atlasglänzenden, langen Nadeln wurden mit folgendem Ergebniss analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2SO_2$.

Procente: C 59.54, H 5.34, N 10.68.

Gef. » » 59.24, » 5.47, » 10.91.

Sie erwiesen sich also auf Grund der Analyse als Benzolsulfomethylphenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N(CH_3)C_6H_5$. Da diese Substanz noch nicht beschrieben ist, wurde sie aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin dargestellt und in der That mit der durch Reduction des Diazobenzolsäureesters erhaltenen identisch befunden. Das synthetische Product ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 10.68.

Gef. » » 10.88.

In einem anderen Falle ist die Hydrazinbase auch in Form ihrer Benzylidenverbindung abgeschieden worden: das Basengemenge

¹⁾ Diese Berichte 23, 2963.

²⁾ Beckmann und Fellrath, Ann. d. Chem. 273, 23.

(s. oben) wurde mit Benzaldehyd versetzt und das sofort ausfallende Condensationsproduct durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Alkohol gereinigt. Die schliesslich erhaltenen, glasglänzenden Prismen zeigten den Schmelzpunkt $102-102.5^{\circ}$ und erwiesen sich mit einem vergleichshalber dargestellten Präparat von $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(CH_3)C_6H_5$)¹⁾ identisch.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 14..

Das Benzylidenderivat löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbrother Farbe, welche durch ein Körnchen Bichromat violett wird.

Wünscht man, die Reduction des Diazobenzolsäureesters bei der Zwischenstufe des Methylphenylnitrosamins festzuhalten (unbedingt ist das übrigens nicht möglich, denn ein Theil wird unter allen Umständen weiter reducirt zu Methylphenylhydrazin und Methylanilin), so verfährt man, wie oben angegeben — nur dass man den dritten Theil des Zinkstaubes anwendet; auch werden statt 20 g Eisessig nur 15 g benutzt. Die Aufarbeitung ist natürlich dieselbe; in diesem Falle aber findet man, dass der Aether nach dem Durchschütteln mit Säure 0.55 g einer öligen Substanz zurückbehält, welche leicht mit Dampf flüchtig ist, die Liebermann'sche Reaction zeigt und sich schon dadurch als Nitrosamin charakterisirt. Zum strengen Nachweis wurde sie nach Fischer-Hepp²⁾ in Paranitrosomethylanilin umgelagert:



welches sich aus seiner Salzlösung auf Zusatz von Ammoniak sofort in den charakteristischen grünen Blättchen abschied. Durch Krystallisation aus Benzol wurde es in die von den Entdeckern beschriebenen stahlblauen Prismen (Erweichungspunkt 113.5° — Schmp. 114.5 bis 115° verwandelt³⁾). Eine zum Ueberfluss ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O$.

Procente: N 20.59.

Gef. » » 20.65.

Die durch Salzsäure vom Nitrosamin abgetrennten Basen repräsentirten dasselbe Gemenge, wie das bei der früheren Reduction er-

¹⁾ Elbers, Ann. d. Chem., Ph. 227, 352. Derselbe giebt an, dass es »bei 102° erweicht und bei 104.5° völlig schmilzt«. Ein aus käuflichem Methylphenylhydrazin hergestelltes Präparat schmolz wie dasjenige aus Diazobenzolsäure bei $102-102.5^{\circ}$.

²⁾ Diese Berichte 19, 2992.

³⁾ Ein zum Vergleich aus Nitrosomethylanilin (aus käuflichem Methylanilin) dargestelltes Präparat schmolz genau wie das unsrige bei $114.5-115^{\circ}$, nachdem es bei 113.5° zu erweichen begonnen. Fischer und Hepp geben Schmp. 118° an.

haltene. Zur Abwechslung wurde das Methylphenylhydrazin diesmal in das Brenztraubensäurederivat übergeführt, welches — aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt — weisse glänzende Nadeln vom Schmp. 82—83° bildet. Es löst sich in Alkohol und Benzol leicht, schwer in Ligroïn und Wasser. Ein aus käuflichem Methylphenylhydrazin hergestelltes Präparat verhielt sich ebenso.

β-Diazobenzolsäuremethylester, $C_6H_5N:NOOCH_3$.¹⁾

2 g diazobenzolsaures Silber und etwas mehr als die äquivalente Menge Jodmethyl wurden — jedes mit 5 g Aether angeschüttelt — mit einander vermischt; ohne Verdünnungsmittel erfolgt explosive, zu theilweiser Zersetzung führende Einwirkung.

Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur (unter Lichtabschluss) wurde der Ester durch Verdunstung des Aethers als gelbbraunes, allmählich schwarz werdendes Oel erhalten.

Zur Entfernung geringer Harzmengen extrahirte man ihn mit siedendem, leichtflüchtigem Ligroïn; der gelbe, ölige Rückstand desselben ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Bér. für $C_7H_5N_2O_2$.

Procente: C 55.26, H 5.26

Gef. » » 54.96, » 5.29.

Der Ester besitzt einen angenehm heliotropartigen Geruch und färbt sich — mit Eisessig und α -Naphthylamin versetzt — momentan rothviolett — ganz wie eine Diazoverbindung. Mit Mineralsäuren erwärmt, zersetzt er sich unter stürmischer Gasentwicklung.

Durch alle diese Eigenschaften ist er wesentlich vom isomeren α -Ester unterschieden. Dass dieser aber dem auf die angegebene Weise dargestellten Präparat beigemengt ist, dafür spricht sowohl das Verhalten bei der Reduction, wie gegen Säuren.

Verhalten des β-Diazobenzolsäureesters gegen Säuren.

1.5 g wurden mit 30procentiger Schwefelsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben unter Rückfluss gekocht. Die sich lebhaft entwickelnden Gase fing man — nachdem sie zuvor eine alkalische Pyrogalllösung passirt hatten — in einem Azotometer über Kalilösung auf. Sie entstanden in solcher Menge, dass das Sammelgefäß nicht ausreichte. Die Pyrogallussäure hatte keinen Sauerstoff, aber salpetrige Säure aufgenommen; im Eudiometer befand sich ein Gemenge von Stickoxyd (durch Eisenvitriol absorbirbar) und Stickstoff.

Die rückständige Flüssigkeit wurde in der beim α -Ester angegebenen Art verarbeitet. Man konnte darin nachweisen: *o*- und *p*-Nitromethylanilin, identisch mit den oben erwähnten; Anilin²⁾ (als

¹⁾ Vergl. den theoretischen Theil.

²⁾ welches aus dem α -Ester auch nicht spurenweise erhalten wurde.

Benzolsulfanilid, Schmp. 109.5—110° isolirt), Methylanilin (ebenfalls als Benzolsulfoderivat, Schmp. 78—79°), sehr geringe Mengen von Hydroxylamin (nachgewiesen mit Fehling's Lösung und alkalischem Quecksilberchlorid) und Spuren nitrophenolartiger Körper.

Ein anderer Theil des β -Esters wurde in Ligroönlösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt — ganz wie es oben beim isomeren beschrieben wurde. Auch hier wurden *o*- und *p*-Nitromethylanilin isolirt. Nebenher entstehen kleine Mengen nitrophenolähnlicher Körper und vielleicht eine Spur Methylanilin.

Die Reduction des β -Diazobenzolsäuremethylesters

wurde genau wie beim α -Ester ausgeführt; auf 2 g kamen auch hier 20 ccm Eisessig und 15 g Zinkstaub. Man erhielt:

- Anilin (als Benzolsulfoanilid vom Schmp. 109.5—110° isolirt),
- Methylanilin (als Benzolsulfoderivat, Schmp. 78.5—79° rein abgetrennt),
- Nitrosamin des Methylanilins (sehr wenig, daher nur an der Liebermann'schen Reaction erkannt),
- Spuren von Ammoniak.

α -Diazobenzolsäureparanitrobenzylester, $C_6H_5N \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

In der Hoffnung, mittels *p*-Nitrobenzylchlorid zu einem krystallisirenden β -Ester zu gelangen, wurde diazobenzolsaures Silber auch mit diesem Alkylhaloïd behandelt; leider ohne Erfolg, denn entweder findet gar keine Einwirkung statt, oder dieselbe ist (bei höherer Temperatur) gleich so energisch, dass das Reactionsproduct zersetzt wird.

Der entsprechende α -Ester dagegen entsteht leicht unter Bedingungen, welche den für den α -Methylester beschriebenen analog sind. Es ist zweckmässig, die alkoholische Lösung von diazobenzolsaurem Natrium und *p*-Nitrobenzylchlorid mehrere Wochen in der Kälte sich selbst zu überlassen. Beim Erwärmen entstehen (wohl in Folge der Einwirkung von Alkali auf das Chlorid) Nebenproducte harziger Natur, welche die Reindarstellung des Esters erschweren. Unverändertes *p*-Nitrobenzylchlorid kann übrigens leicht mittels Wasserdampf entfernt werden. — Uebrigens scheinen sich neben dem α - auch geringe Mengen von β -*p*-Nitrobenzylester zu bilden; die letzten Mutterlaugen wenigstens färben sich mit Eisessig- α -Naphtylamin sofort violetroth, eine Eigenschaft, welche der reine α -Ester nicht besitzt.

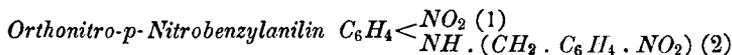
Der in der Ueberschrift bezeichnete Körper krystallisirt in glasglänzenden, breiten, farblosen Nadeln vom Schmp. 99.5°, löst sich in Benzol, Aether und besonders Aceton und Chloroform äusserst leicht,

leicht auch in kochendem, schwer in kaltem Alkohol und nur spärlich in (leichtflüchtigem) Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 57.14 H 4.02
Gef. » » 57.55 » 4.69.

Die Umlagerung in



erfolgt sehr leicht; am einfachsten durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure. Die beim Eingiessen in Wasser ausfallenden gelben Flocken sind das Umlagerungsproduct. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Kälte schwierig, bei Siedetemperatur dagegen sehr leicht löslich ist, in feinen, goldgelben seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 138° , welche die allgemeine Eigenschaft der Nitraniline, Löslichkeit in concentrirter Salzsäure (die übrigens nicht ganz leicht erfolgt) und Fällbarkeit der gelben Base durch Wasser zeigen. Die durch Zinkstaub und Salzsäure hergestellte Reductionslösung zeigt die typische Eisenreaction der Orthodiamine.

Die Substanz löst sich in Chloroform und Aceton spielend leicht, sehr wenig in Ligroïn (Siedep. $40-70^\circ$), und kaltem Wasser, etwas reichlicher in kochendem. Mit Dampf ist sie äusserst schwer flüchtig, aber immerhin genügend, um dem Destillat eine schwach gelbliche Farbe zu ertheilen.

Analyse: Ber. für $C_3H_{11}N_3O_4$.

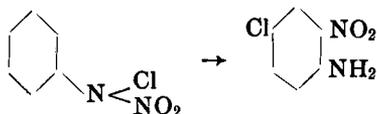
Procente; N 15.39
Gef. » » 15.96.

Die Umlagerung des α -Diazobenzolsäure- p -Nitrobenzylesters in das Orthonitranilinderivat erfolgt — wie es scheint — allmählich auch schon durch kochendes Wasser und theilweise beim Schmelzprocess.

Das Chlorimid der Diazobenzolsäure und des Umlagerungsproducts.

Zu einer verdünnt essigsauren Lösung der Säure setzt man so lange von einer frisch bereiteten Chlorkalklösung hinzu, als die gelbe ölige, schnell dunkelnde Ausscheidung noch zunimmt. Man extrahirt dieselbe mit Aether, wäscht diesen mit eiskaltem, sodahaltigem — dann mit reinem Wasser, und verdunstet das Lösungsmittel, nachdem zuvor alle Feuchtigkeit durch Chlorcalcium entfernt ist. Das hinterbleibende, dunkelbraune, sehr unbeständige Oel — Diazobenzolsäurechlorimid — färbt eine salzsaure, mit Stärke versetzte Jodkaliumlösung schon in der Kälte blau; eine alkoholische Dimethylanilinlösung roth, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure aber tiefgrün.

Alle diese Reactionen bleiben aus, wenn man das Chlorimid nach eintägigem Aufbewahren (selbst an dunklem Ort) untersucht. Es ist dann entsprechend der Gleichung



in Parachlororthonitranilin umgelagert. Zur Isolirung derselben kocht man das Reactionsproduct mit Benzol aus, damit die Hauptmenge des nie fehlenden Harzes zurückbleibt; der in Lösung gegangene Rest fällt auf Zusatz von Ligroïn. Lässt man nun das Benzol-Ligroïn verdunsten, so findet man das Chlornitranilin als braungelb gefärbte Filtrat Krystallmasse vor, welche durch Krystallisation aus ligroïnhaltigem Benzol oder kochendem Wasser leicht rein erhalten wird. Aus erkaltendem Alkohol erscheint es in prächtig glänzenden, orange gelben breiten Prismen — aus dem Gemisch von Benzol und Ligroïn in gerippten, lamellenartig über einander geschobenen, intensiv glänzenden Nadeln vom Schmp. 116°. Es ist identisch mit dem schon auf anderem Wege von Körner erhaltenen *p*-Chlor-*o*-Nitranilin¹⁾.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2$.

Procenle: C 41.73, H 2.89, N 16.23, Cl 20.58.

Gef. » » 41.57, » 2.57, » 16.23, » 20.74.

Bequemer ist die Reinigung mit Hilfe von Wasserdampf, welcher die Substanz ziemlich leicht verflüchtigt. Das Destillat, worin sie zum Theil in feinen Nadeln suspendirt, zum grösseren Theil gelöst ist, wird ausgeäthert und der Aetherrückstand aus siedendem Wasser oder siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Aus beiden kommt sie beim Erkalten reichlich heraus.

Die nach der Destillation im Kolben verbleibende Flüssigkeit enthält noch eine zweite Substanz — wahrscheinlich das stellungsisomere Paranitrochloranilin $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{NO}_2} \cdot \overset{2}{\text{Cl}} \cdot \overset{1}{\text{NH}_2}$. Man gewinnt es in langen, schwefelgelben Nadeln, wenn man die rückständige Lösung mit Thierkohle kocht, siedend durch ein nasses Filter giesst, nach dem Erkalten ansäthert und den Aetherrückstand aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Es löst sich in den üblichen organischen Solventien leicht auf und schmilzt bei 104°. Ob dieser Schmelzpunkt sich indess bei weiterem Umkrystallisiren nicht noch erhöht, konnte bei der geringen Substanzmenge nicht festgestellt werden.

¹⁾ Jabrasberichte 1875. 351.

Zum Schluss sei noch über das

Verhalten der Diazobenzolsäure gegen Phenylcyanat

bemerkt, dass beide Substanzen, wenn man sie bei Zimmertemperatur mit einander vermischt, nach einigen Minuten unter Verpuffung, Entwicklung mächtiger Rauchwolken und Hinterlassung einer schwarzen, grösstentheils verkohlten Masse mit einander zu reagiren; dasselbe Resultat tritt ein — nur etwas später — wenn man mit Eis kühlt. Die entwickelten Gase bestehen vorwiegend aus Stickstoff.

Ruhig vollzieht sich die Reaction, wenn man Diazobenzolsäure (4.2 g), gelöst in Benzol (10 g) mit *o*-Tolylcyanat¹⁾ (2 g) stehen lässt. Nach eintägigem Verweilen im Eisschrank war die Flüssigkeit zu einem schwarzen Krystallbrei erstarrt. Derselbe enthielt ausser etwa 3 g unveränderter Säure, *o*-Ditolylharnstoff (Schmp. 243—44°), und Diphenyl (durch Dampfdestillation und Umkrystallisiren aus Alkohol rein isolirt, Schmp. 70°). Das Tolylcyanat — statt, wie gehofft wurde, sich anzulagern und einen Harnstoff zu erzeugen — entnimmt also dem Molekül der Diazobenzolsäure die Elemente des Wassers, wobei die Säure tiefgreifende Veränderung erleidet. Die Reaction wurde übrigens, nachdem sie nicht die erwartete Richtung genommen, nur oberflächlich untersucht.

Essigsäureanhydrid, Phenylsenföhl, Benzoylchlorid und Natronlauge verändern Diazobenzolsäure (unter den üblichen Reaktionsbedingungen) nicht.

Anhang: Methylierung von Ortho- und Paranitranilin.

Da die Umlagerungsproducte des α -Diazobenzolsäuremethylesters, *o*- und *p*-Nitromethylanilin, nicht bekannt waren, mussten dieselben zum Zwecke des Identitätsnachweises auch aus den Nitranilinen dargestellt werden.

7 g Orthonitranilin wurden mit 8 g Jodmethyl und 25 ccm Methylalkohol 6 Stunden auf 125—130° erhitzt. Der Rohrinhalt ergab durch Destillation mit Wasserdampf, Krystallisation aus verdünntem Alkohol mit Thierkohle etc. (s. bei α -Ester) Orthonitromonomethylanilin, welches sämmtliche für das Umlagerungsproduct des Diazobenzolsäureesters oben angegebenen Eigenschaften zeigte.

Paranitranilin verwandelt sich dagegen, in derselben Weise mit Jodmethyl in Reaction gebracht, in Paranitrodimethylanilin, welches nach ein- oder zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol den constanten Schmp. 162° zeigt, und identisch ist mit dem schon lange bekannten Körper, welcher durch Oxydation von *p*-Nitrosodi-

¹⁾ Das zufällig zur Verfügung stand.

methylanilin¹⁾ und durch Nitrierung von Dimethylanilin²⁾ erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Procente: C 57.83, H 6.03, N 16.87.

Gef. » » 57.93, » 5.65, » 17.22.

Monomethylirtes-*p*-Nitranilin aber wird erhalten, wenn *p*-Nitranilin (3.5 g) mit Jodmethyl (4 g) und Methylalkohol (25 ccm) etwa 1 bis 1¼ Stunde (nicht länger) auf ca. 95° erhitzt wird. Zur Trennung von gleichzeitig gebildetem *p*-Nitrodimethylanilin fällt man mittels Nitrit aus der concentrirt salzsauren Lösung das Nitrosamin, krystallisirt dasselbe aus Alkohol um, bis es den constanten Schmp. 101—102° zeigt, und regenerirt aus diesem durch Kochen mit concentrirter Salzsäure die secundäre Base. Dieselbe erweist sich in jeder Beziehung identisch mit dem oben erwähnten, zweiten Umlagerungsproduct des Diazobenzolsäuremethylesters (Schmp. 150—151°).

Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der ausgezeichneten Assistenz des Hrn. Dr. Kuhlemann zu erfreuen; ich danke ihm auch an dieser Stelle für die Hingebung, mit welcher er mir zur Seite stand.

Zürich, Chem.-analyt. Labor. d. eidgenöss. Polytechnicums.

69. Carl Ullmann: Ein Explosionsofen zur Verhütung des Springens von Einschmelzröhren.

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einem jeden, der einmal mit Einschmelzröhren gearbeitet hat, sind die Aergerlichkeiten bekannt, welche das Zerspringen derselben verursacht. Es sind daher zum Erhitzen unter Druck zuweilen schmiedeeiserne, verschliessbare Röhren vorgeschlagen worden, welche aus naheliegenden Gründen für präparatives Arbeiten wenig, für analytische Zwecke überhaupt keine Aufnahme finden konnten. Man griff immer wieder zum Glasrohr zurück, welches reinlich, leicht und durchsichtig ist, schwer angegriffen wird und zugeschmolzen unbedingt hermetisch schliesst; dem gegenüber steht der Nachtheil der leichten Explosion durch innern Druck.

1) Schraube, diese Berichte 8, 620.

2) Weber, diese Berichte 10, 761; Wurster, diese Berichte 12, 529. Der Schmelzpunkt wird zu 169, 163 und 162° angegeben; ich fand ihn bei 162°. Die Angabe Weber's, dass *p*-Nitrodimethylanilin keine Base ist, ist unrichtig, es löst sich, wie schon Wurster angiebt, in kalter concentrirter Salzsäure farblos auf und wird durch Wasser gelb wieder abgetrennt.