

Ich habe versucht, diese Säure direct zu diazotiren und in die entsprechende Tribromsäure zu verwandeln. Allein alle Versuche, auf diese Weise die Säure zu erhalten, waren erfolglos.

Dagegen gelang es mir durch eine kleine Abänderung der Versuchsbedingungen die Säure in guter Ausbeute zu erhalten.

5 g der Dibromamidosäure wurden in der nöthigen Menge verdünnten Natrons gelöst und dann 4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zugegeben. Diese Lösung lässt man in durch Eisstückchen gekühlte concentrirte Schwefelsäure unter kräftigem Umschütteln eintropfen.

Es wurden dann 10 g Kupfervitriol, 80 g Wasser, 10 g conc. Schwefelsäure, 20 g Kupferspähe und 30 g Bromkalium unter Rückfluss bis zur Entfärbung gekocht und die oben erwähnte Diazoflüssigkeit gleich eintropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde gekocht und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem oder gelinde erwärmtem Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise trennt man die Tribromsäure von der unveränderten Dibromamidosäure, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fiel die Tribromsäure aus. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen Nadelchen vom Schmelzpunkt 235° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: Br 66.85.
Gef. » » 66.60.

Die Ausbeute ist ziemlich gut, aus 5 g Dibromamidosäure kann man 3 — 4 g der reinen Tribromsäure gewinnen. Der Methylester dieser Säure bildet Nadeln, welche bei 154° schmelzen. Diese Tribromsäure ist vielleicht identisch mit der gleich schmelzenden, welche Reinecke durch Bromiren von *m*-Brombenzoesäure erhielt.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

94. C. Schraube und C. Schmidt: Diazoverbindungen und Nitrosamine.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Nachdem von V. Meyer¹⁾ im Jahre 1888 die ersten Andeutungen über eine von der üblichen Auffassung abweichende Form des Diazobenzols gegeben waren, ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten, namentlich von H. v. Pechmann²⁾ und von E. Bamberger³⁾

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte 21, 15.

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 24, 3255.

³⁾ Bamberger, diese Berichte 24, 3260.

die Vermuthung ausgesprochen worden, dass das Diazobenzol in zwei tautomeren Formen zu reagiren vermag, indem es einerseits in der Diazoform, $C_6H_5N:NOH$, zu Azoverbindungen, andererseits als Nitrosamin, $C_6H_5.NH.NO$, zu Hydrazinderivaten führt. Zu diesem Schluss gelangten die Genannten auf Grund der auch durch die Versuche Anderer constatirten Thatsache, dass bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetone und Aldehyde ganz vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, Hydrazone entstehen.¹⁾

Obgleich die Bildung der Hydrazone sich auch in anderer Weise ohne die Annahme einer tautomeren Form des Diazobenzols erklären lässt²⁾, so versuchten doch sowohl v. Pechmann als Bamberger Beweise für die Existenz der Nitrosamine primärer Basen zu erbringen.³⁾

Die Versuche der Genannten haben nun zwar neues Material zur Stütze ihrer Annahme geliefert, doch können, nach eigener Anschauung der Autoren, die gewonnenen Resultate als Beweis für die Richtigkeit derselben nicht gelten, da sowohl die Bildung des Nitrosobenzotoluids bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von *p*-Diazotoluol, als auch die Entstehung und das Verhalten der mittels Oxydation einer alkalischen Lösung von Diazobenzol entstehenden Diazobenzolsäure auch ohne die Annahme der vorausgehenden Bildung eines Nitrosamins sich erklären lässt.

Uns ist es nun auf einem ganz anderen Wege gelungen, nicht nur die Existenz der Nitrosaminform für das Diazobenzol nachzuweisen, sondern auch das Phenylnitrosamin in der Form seiner beständigen Alkalisalze abzuscheiden. Gelegentlich einer Arbeit über die Umsetzungsproducte des Diazo-*p*-nitranilins wurde beobachtet, dass wenn man eine Lösung von Paranitrodiazobenzolchlorid in eine alkalische Flüssigkeit, wie z. B. verdünnte Natronlauge einträgt, so dass das Alkali bis zuletzt überwiegt, man eine klare gelbe Lösung erhält, in welcher, trotzdem Stickstoffentwicklung nicht eintritt, direct keine Spur von Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, deren Menge durch Zusatz von Kochsalz zunimmt; beim Neutralisiren der kalten Lösung mit Säure fällt ein schwach gelb gefärbter, sehr schwer löslicher krystallinischer Niederschlag aus; dieser zersetzt sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung, während er auf Zusatz von grösseren Mengen von Säure allmählich in Lösung geht; die so erhaltene Lö-

¹⁾ Japp und Klingemann, diese Berichte **20**, 3398; Ann. d. Chem. **247**, 190. Claisen und Beyer, diese Berichte **21**, 1697. v. Pechmann, diese Berichte **25**, 3190.

²⁾ Vergl. v. Pechmann, diese Berichte **25**, 3190.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte **25**, 3505; Bamberger, diese Berichte **26**, 471.

sung zeigt dann wieder alle Eigenschaften der ursprünglichen Diazoverbindung.

Die aus der alkalischen Lösung ausscheidenden Krystalle sind nun, wie die Untersuchung gelehrt, nichts anderes als das Natriumsalz des Paranitrophenylnitrosamins; die aus der Lösung desselben bei Zusatz von Säure sich abscheidenden Krystalle aber das freie Nitrosamin. Der Beweis hierfür war unschwer zu erbringen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz musste entweder ein Aether des Nitrodiazobenzols, $\text{NO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$, oder falls die Diazoverbindung unter dem Einfluss des Alkalis eine Umlagerung in die Nitrosaminform erfahren hatte, das Nitrosamin einer secundären Base des Nitromethylanilins, $\text{NO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{NO}$, erhalten werden. Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden. Dass aber der beim Anneutralisiren einer Lösung des Paranitrophenylnitrosaminnatriums sich ausscheidende krystallinische Niederschlag das freie Nitrosamin ist und nicht etwa das freie Nitrodiazobenzol, geht daraus hervor, dass dieser Niederschlag in eine alkalische Lösung von β -Naphthol gebracht keine Farbstoffreaction giebt und mit Essigsäure, bei niederer Temperatur selbst mit Mineralsäuren, nur schwierig das lösliche Salz der Diazoverbindung zurückbildet.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher beim Paranitranilin unter dem Einfluss von Alkali der Uebergang der Diazoform in die Nitrosaminform erfolgt, liess erwarten, dass das von Griess beschriebene, in neuerer Zeit von Curtius¹⁾ wieder untersuchte Diazobenzolkalium gleichfalls als das Alkalisalz eines Nitrosamins sich erweisen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der nach den Angaben von Griess dargestellte Körper giebt vielmehr mit alkalischen Lösungen von Phenolen in gleicher Weise wie das Diazobenzolchlorid und im Gegensatz zu den Salzen des Nitrophenylnitrosamins sofort Farbenreaction, zeigt also noch vollständig den Charakter einer Diazoverbindung. Dieses Kaliumsalz des Diazobenzols lässt sich jedoch auf folgende Weise in das Kaliumsalz des Phenylnitrosamins überführen.

Erhitzt man dasselbe mit der concentrirten Kalilauge, aus welcher es bei der Darstellung sich abscheidet, über Wasserbadtemperatur, so vollzieht sich allmählich eine Veränderung, die Intensität der Farbbildung, welche die Proben anfangs mit Phenolen zeigen, lässt nach und schliesslich bleibt dieselbe ganz aus, ohne dass die mindeste Gasentwicklung auf eine tiefgreifende Zerstörung hindeutet. Wird hierbei die Temperatur auf 130 — 140° gesteigert, so ist die Reaction in wenigen Minuten beendet. Die in der concentrirten Aetzkalilösung suspendirten Krystalle von der Lauge getrennt, bilden, mit Jodmethyl

¹⁾ Curtius, diese Berichte 23, 3035.

in alkoholischer Lösung zusammengebracht, unter lebhafter glatter Reaction in wenigen Minuten das Nitrosamin des Monomethylanilins, $C_6H_5 \cdot NCH_3 \cdot NO$, sie stellen somit das Kaliumsalz des Phenylnitrosamins, $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ dar.

Während somit für die Alkalisalze des Diazobenzols beide tautomeren Formen sich als beständig erweisen, scheint das Paranitrodiazobenzol als Alkalisalz nicht zu existiren, die Tendenz in die Nitrosaminform überzugehen ist bei demselben vielmehr so gross, dass selbst mit den verdünntesten Laugen bei Temperaturen von -10° , die Umwandlung in das Nitrosamin fast im Moment des Zugebens der Diazochloridlösung erfolgt, sodass die Abscheidung des *p*-Nitrodiazobenzolkaliums bisher noch nicht gelungen ist.

Abgesehen von diesem grossen Unterschiede in der Neigung der beiden Diazoverbindungen, in die Nitrosaminform überzugehen, zeigt sich eine weitere Verschiedenheit in Bezug auf die beim Ansäuern der Lösungen der betreffenden Nitrosaminsalze sich abspielenden Vorgänge. Das Paranitrophenylnitrosamin scheidet sich, wie erwähnt, zuerst als krystallinische ziemlich beständige Verbindung ab, welche nur langsam die Diazoverbindung zurückbildet, das Phenylnitrosamin dagegen scheint nicht existenzfähig zu sein. Eine eiskalte Lösung eines Salzes desselben giebt zwar beim Anneutralisiren mit Essigsäure Ausscheidung eines farblosen Oels, welches jedoch, wie die Farbstoffbildung in alkalischer Naphtollösung zeigt, bereits reichlich Diazobenzol enthält; wird mit Essigsäure übersättigt, so entsteht momentan eine klare Lösung des Diazobenzolacetats.

Auch das Verhalten der Nitrosaminsalze des Anilins und Paranitranilins gegen alkalische Lösungen von Phenolen, mit welchen beide nicht direct Farbstoff bilden, zeigt bei genauerer Prüfung einen Unterschied, der sich auf den mehr oder weniger sauren Charakter des ganzen Complexes und damit der Salz-bildenden Imidgruppe zurückführen lässt. Die Mischung einer alkalischen Lösung des Paranitrophenylnitrosamins mit einer alkalischen Lösung von β -Naphtolnatrium scheidet beim Erwärmen allmählich Farbstoff ab, dieser bildet sich auch bei genügend langem Stehen der gemischten Lösungen unter Luftabschluss, dagegen zeigt eine frisch bereitete Mischung auf Papier ausgebreitet und so der Wirkung der Kohlensäure der Luft ausgesetzt bei gewöhnlicher Temperatur eine äusserst langsame Entwicklung von Farbstoff.

Anders bei den Salzen des Phenylnitrosamins; die Lösung eines solchen mit einer alkalischen Lösung von β -Naphtol gemischt lässt weder beim Erwärmen noch bei stundenlangem Stehen unter Luftabschluss Farbstoffbildung erkennen, breitet man dagegen eine solche Mischung auf Papier aus, so beginnt in Folge der Wirkung der Kohlensäure sofort die Bildung von Farbstoff, dessen Zunahme an

der sich schnell steigenden Intensität der Färbung leicht zu erkennen ist.

Dementsprechend ist auch das Verhalten der Salze der beiden Nitrosamine in wässriger Lösung gegen stärkere Säuren verschieden, dieselben bilden aus Phenylnitrosaminsalzen auch bei niederen Temperaturen fast momentan die Diazoverbindung zurück, während, wie oben bereits mitgetheilt, das Paranitrophenylnitrosamin nur langsam sich umlagert.

Nach dem hier über Eigenschaften und Entstehen des Phenylnitrosamins Gesagten musste die Annahme von Pechmann's und Bamberger's, dass das Diazobenzol bei der Einwirkung auf Acetone in kalter essigsaurer oder alkalischer Lösung sich zunächst in Phenylnitrosamin umlagere, sehr an Wahrscheinlichkeit verlieren. Die Resultate einiger zur Aufklärung dieser Frage angestellter Versuche ergaben denn auch, dass Phenylnitrosaminnatrium in alkalischer Lösung auf Aceton, Acetessigsäure oder Acetondicarbonsäure ebensowenig einwirkt wie auf β -Naphthol, so dass die Annahme einer intermediären Bildung von Phenylnitrosamin bei der Bildung der mehrerwähnten Hydrazone nicht mehr zulässig erscheint.

Weniger bestimmt lässt sich die Richtigkeit der Annahme in Abrede stellen, dass bei der Bildung des Nitrobenzoltoluids wie der Diazobenzolsulfosäure Nitrosamine als Zwischenproducte auftreten, da solche in beiden Fällen in alkalischer Lösung zu denselben Körpern führen wie die Diazoverbindungen.

Experimenteller Theil.

Paranitrophenylnitrosaminnatrium.

Eine in bekannter Weise aus 138 g *p*-Nitranilin hergestellte, etwa 10 procentige Lösung des *p*-Nitrodiazobenzolchlorids wird in etwa 4 Liter einer auf 50–60° erwärmten 18 procentigen Natronlauge unter lebhaftem Rühren rasch eingetragen. Unmittelbar nach dem Mischen beginnt in der entstandenen gelben Lösung eine Abscheidung goldgelber Blättchen sich zu zeigen, welche beim Erkalten zunimmt. Die Menge des aus der alkalischen Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Natronsalzes des Paranitrophenylnitrosamins beträgt 95–96 pCt. der Theorie, der fehlende Rest kann bis auf etwa 1 pCt. durch Titration der Mutterlauge nach Ueberführung des darin enthaltenen Nitrosaminnatriums in die Diazoverbindung nachgewiesen werden. Der Uebergang des Paranitrodiazobenzols in das Nitrosamin, sowie die Rückwärtsbildung der Diazoverbindung aus demselben ist sonach eine nahezu quantitativ verlaufende Reaction.

Für die glatte Bildung und Abscheidung des *p*-Nitrophenylnitrosaminnatriums ist es nicht nöthig, den oben angegebenen Ueberschuss

an Natronlauge anzuwenden, es genügt vielmehr die Menge des Alkalis so zu bemessen, dass dasselbe bis zum Schluss schwach überwiegt, nur ist für diesen Fall die Lauge nicht mit Wasser sondern mit gesättigter Kochsalzlösung auf das angegebene Volum zu verdünnen.

Für die Herstellung eines analysereinen Präparats des Paranitrophenylnitrosamins wird das von der Mutterlauge befreite Product in 90procentigen, auf 60° erwärmten Alkohol bis zur Sättigung eingetragen und die filtrirte Lösung zur Krystallisation gestellt, nach dem Auswaschen mit Alkohol ergibt die lufttrockene Substanz einen Natriumgehalt von 11.1 pCt.; die Formel $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NNa} \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 11.1 pCt. Beim Erwärmen auf $50\text{--}60^{\circ}$ nehmen diese Krystalle eine blassgelbe Färbung an, welche auf den Verlust von Krystallwasser zurückzuführen ist, beim Liegen an der Luft wird die ursprünglich satte Färbung wieder hergestellt. Die angegebene Zusammensetzung wurde durch Titration des analysereinen Präparats bestätigt.

Das Kalium-, Baryum- und Calciumsalz des Paranitrophenylnitrosamins erhält man durch Eintragen der Diazolösung in die Lösung bzw. Suspension der betreffenden Alkalien oder alkalischen Erden, das Silbersalz fällt als unlöslicher Niederschlag auf Zusatz des betreffenden Nitrits zu einer Lösung des Nitrosamins. Der explosive Charakter der Diazoverbindungen ist den Salzen des Paranitrophenylnitrosamins nicht mehr zu eigen, sie vertragen ein längeres Erhitzen auf 180° , ohne dass sie die geringste Zersetzung erleiden, diese stellt sich erst nach und nach bei noch höheren Temperaturen ein, so findet bei 250° eine allmähliche Schwärzung statt; beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt lebhaftere Verbrennung bis schwache Verpuffung ein, welche vorwiegend auf das Vorhandensein der Nitrogruppe zurückzuführen ist. (Vergl. unter Phenylnitrosamin.)

Wie die Diazoverbindung des *p*-Nitranilins geben auch die Diazoverbindungen des Ortho- und Meta-Nitranilins unter dem Einfluss von Alkalien leicht in Nitrosaminsalze über, dieselben sind jedoch ausserordentlich leicht löslich, so dass man, um dieselben abscheiden zu können, bei ihrer Darstellung wesentlich concentrirtere Laugen als oben angegeben verwenden muss. Andererseits ermöglicht aber dieser Unterschied in der Löslichkeit, das Natronsalz des Paranitrophenylnitrosamins aus einem Gemisch der drei Nitraniline ohne weitere Umstände in reinem Zustand abzuscheiden.

p-Nitrophenylnitrosamin. Die eiskalte, wässrige Lösung eines Salzes des *p*-Nitrophenylnitrosamins scheidet beim Neutralisiren mit Essigsäure einen sehr schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag von blassgelber Farbe ab, welcher als das freie *p*-Nitrophenylnitrosamin anzusprechen ist. Dasselbe kann ohne Zersetzung auf

dem Filter gesammelt und mit Eiswasser gewaschen werden. In eine alkalische Lösung von β -Naphtholnatrium eingetragen giebt dasselbe keine Farbstoffbildung. Das freie Nitrosamin hält sich in Eiswasser längere Zeit, beim Erwärmen zersetzt es sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung, beim Trocknen der Substanz tritt auch bei niederer Temperatur lebhafte Zersetzung ein, die je nach Umständen sich bis zur Verpuffung steigert.

p-Nitrodiazobenzolchlorid aus Paranitrophenylnitrosaminnatrium. Wird eine eiskalte Lösung oder Suspension von 1 Mol. des Paranitrophenylnitrosaminnatriums mit etwas mehr als der 2 Mol. HCl entsprechenden Menge Salzsäure versetzt, so findet zunächst Abscheidung des freien Nitrosamins statt, welches erst nach stundenlangem Stehen unter Bildung des Diazochlorids in Lösung geht; bei 20° vollzieht sich dieser Uebergang, wenn auch wesentlich schneller, so doch immer noch träge, in sehr auffallender Weise wird derselbe aber durch die Anwesenheit sehr kleiner Mengen von salpetriger Säure beschleunigt; so genügt der Zusatz von 1 pCt. der angewandten Menge des Nitrosaminnatriums an Natriumnitrit, um denselben in wenigen Minuten zu beenden. Bei dieser Rückbildung der Diazoverbindung aus dem Nitrosamin tritt als Nebenproduct stets etwas Diazoamidoverbindung des Paranitranilins auf, welche als ziemlich voluminöser bräunlicher Rückstand ungelöst bleibt, die Menge desselben beträgt jedoch im Maximum nur 1 pCt. des ursprünglichen Paranitranilins, vergl. unter Paranitrophenylnitrosaminnatrium.

p-Nitromonomethylanilin aus *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium. Die Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung des Nitrosaminsalzes in Holzgeist findet schon bei Zimmertemperatur statt, durch Erwärmen auf 50—60° wird die Reaction beschleunigt. Man erwärmt so lange, bis eine Probe, mit Salzsäure angesäuert, mit β -Naphtholnatrium keinen Farbstoff mehr giebt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das ausfallende Rohproduct abgesaugt, gewaschen und zur Trennung von einem hartnäckig anhaftenden Nebenproduct durch Abspaltung der Nitrosogruppe in das *p*-Nitromonomethylanilin übergeführt, welches dann durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt wird. Dasselbe schmilzt bei 151°, denselben Schmelzpunkt zeigt das aus Monomethylacetanilid dargestellte Paranitromonomethylanilin. Auf Zusatz von Nitrit zu einer sauren Lösung beider Nitrobasen erhält man das gleiche Nitrosamin in weissen, verfilzten Nadeln, welche aus Holzgeist krystallisirt den Schmelzpunkt 101½° zeigen.

Diazobenzolkalium. Das Diazobenzolkalium ist, nachdem es vor nahezu dreissig Jahren von Griess dargestellt und beschrieben wurde, wenig beachtet worden; seit jener Zeit ist, soviel uns bekannt, über dasselbe nur eine ausführliche Mittheilung erschienen, in dieser

Mittheilung¹⁾ aber wird die Existenz des Griess'schen Diazobenzolkaliums geradezu vollständig in Frage gestellt. Curtius fand zwar alle von Griess angegebenen Eigenschaften des Diazobenzolkaliums bestätigt und konnte aus demselben kleine Mengen von Diazobenzolsulfat rückwärts darstellen, fand aber bei der Analyse, dass die Zusammensetzung des Kaliumsalzes niemals der von Griess aufgestellten Formel $C_6H_5N_2OK$ entsprach, dass dieses vielmehr nur 1 Stickstoffatom auf 6 Kohlenstoffatome enthält.

Wir haben nun zwar eine Verbrennung des Diazobenzolkaliums nicht ausgeführt, glauben aber trotzdem unzweideutige Beweise für die Existenz desselben in der von Griess angenommenen Form vorbringen zu können.

Die Griess'sche Angabe, betreffend die Darstellung des Diazobenzolkaliums lautet dahin, dass man eine gesättigte wässrige Lösung eines Diazobenzolsalzes in »viel überschüssige, möglichst concentrirte« Kalilauge eintragen soll. Befolgt man wörtlich diese, in der Originalabhandlung mit gesperrter Schrift gedruckte Weisung, so vollzieht sich die Bildung des Diazobenzolkaliums aus dem Diazobenzolchlorid ohne die geringste Stickstoffentwicklung.

Wir geben in Folgendem, da Griess Zahlenangaben über die Mengenverhältnisse nicht mitgetheilt, für die Darstellung des Diazobenzolkaliums einige Anhaltspunkte.

Die etwa 10procentige Lösung von 1 Gewichtstheil Diazobenzolchlorid wird unter lebhaftem Rühren in 100 Gewichtstheile einer 67procentigen Kalilauge eingetrofft. Die hierbei entstehende schwach gelbe Lösung wird hierauf auf dem Wasserbad bis zur beginnenden schnell sich vermehrenden Krystallisation erwärmt. Verwendet man eine 80procentige Kalilauge und verfährt im Uebrigen wie angegeben, so genügt die 25fache Menge derselben, in beiden Fällen kann das Eintragen der Diazolösung selbst direct in die erwärmte Kalilauge geschehen.

Handelt es sich darum, das Diazobenzolkalium in fester Form abzuscheiden, so kann die Kalimenge noch bedeutend verringert werden, nur ist dabei Sorge zu tragen, dass die Temperatur der Mischung 0° nicht wesentlich übersteigt; es genügt unter den angegebenen Umständen die Anwendung der 4—5fachen Menge einer Kalilauge von 67 pCt.

Werden diese Angaben befolgt, so tritt sogar das von Griess stets beobachtete braune, harzige Nebenproduct gar nicht auf. Die Entstehung desselben, sowie das Auftreten von Stickstoffentwicklung, welche Curtius beobachtete, sind auf die Anwendung nicht genügend concentrirter Kalilauge zurückzuführen.

¹⁾ Curtius, diese Berichte 23, 3033.

Die mit grossem Ueberschuss von Kalihydrat ausgeführten Operationen lassen eine Titration der Gesamtmasse nach dem Lösen in Wasser nicht zu, saugt man aber die Mutterlauge ab, so ergibt die Titration einer wässrigen Lösung der auf dem Filter bleibenden Krystalle mit β -Naphthol im Durchschnitt 80 pCt. der angewendeten Diazoverbindung, die fehlenden 20 pCt. können nach vorsichtigem Anneutralisiren der Mutterlauge in dieser voll nachgewiesen werden; die gleichen Zahlen werden erhalten, wenn die Lösung der Krystalle nach dem Ansäuern zur Titration verwendet wird. Bei einer mit weniger grossen Mengen von Kalihydrat ausgeführten Operation kann man den Gehalt an Diazobenzolkalium nach dem Ansäuern oder auch nach dem blossen Verdünnen mit Wasser bestimmen, in beiden Fällen ergibt die Titration genau die Menge der angewandten Diazoverbindung.

Die Rückwärtsbildung von Diabenzolchlorid aus dem in der alkalischen Flüssigkeit ganz oder theilweise gelösten oder suspendirten Einwirkungsproduct des Kalihydrats auf das angewandte Diabenzolchlorid verläuft sonach im strengsten Sinne des Wortes quantitativ, es können sonach in der Reactionsmasse Körper von der von Curtius angegebenen Zusammensetzung nicht enthalten gewesen sein.

So leicht die Darstellung des Diazobenzolkaliums im Gemisch mit Kalilauge ausführbar ist, so schwierig erscheint es, dasselbe in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, denn nur bei sehr niederen Temperaturen vermag es in nicht alkalischen Flüssigkeiten sich kurze Zeit ohne Zersetzung zu halten; um so bewundernswürdiger ist es, dass Griess seiner Zeit mit sehr viel geringeren Hilfsmitteln alle Schwierigkeiten überwand und das Wesen der Reaction erkannte.

Phenylnitrosaminkalium. Eine etwa 15procentige Lösung von Diazobenzolchlorid wird bei 0° in etwa die anderthalbfache Menge einer 75procentigen Kalilauge eingerührt, wobei das anfangs zum Theil ausgeschiedene Kalihydrat wieder in Lösung geht. Man erhitzt diese Lösung am besten in einem Metallgefäss (Silbertiegel) möglichst schnell auf 130° , welche Temperatur bei einem Gesamtgewicht der Schmelze von 60—70 g in etwa 3 Minuten erreicht wird. Das anfänglich lebhaftes Sieden der Flüssigkeit hört bei der angegebenen Temperatur plötzlich auf und gleichzeitig erstarrt die ganze Schmelze zu einem schwer beweglichen Krystallbrei, welchen man noch bis auf etwa 140° erhitzt, um ihn nach dem Abkühlen auf 100° mit etwa dem halben bis ganzen Gewicht heissen Wassers zu lösen. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Phenylnitrosaminkalium in glänzenden, etwas gelblich gefärbten Blättern aus, welche zur weiteren Reinigung von der Mutterlauge durch Absaugen und Pressen getrennt in der nöthigen Menge Alkohol von 40—50 $^{\circ}$ gelöst werden; das Filtrat wird mit dem doppelten Volumen Aether versetzt; nach

kurzer Zeit scheidet sich das Phenylnitrosaminkalium in Form silberglänzender Blätter aus. Während des Verlaufs der Schmelze kann man sich durch Proben derselben, welche man nach dem Verdünnen mit Wasser mit einer β -Naphtholnatriumlösung mischt, von dem Fortschreiten der Reaction überzeugen.

Die Ueberführung des Diazobenzolkaliums in das Phenylnitrosaminkalium ist eine quantitativ verlaufende Reaction. Geht man von einer gewogenen Menge Anilin aus und führt dasselbe nacheinander in Diazobenzolchlorid, Diabenzolkalium und Phenylnitrosaminkalium über und verwandelt dieses durch Eintragen in kalte verdünnte Mineralsäure rückwärts in Diazobenzolchlorid, so ergiebt eine Titration der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung genau dieselben Zahlen, als wenn man die ursprüngliche Diazobenzolchloridlösung titrirt, d. h. trotz der mannigfachen, zum Theil so gewaltsam erscheinenden Umsetzungen geht auch nicht die mindeste Nebenreaction vor sich, wenn die angegebenen Bedingungen erfüllt werden.

Zu den oben bereits angegebenen Eigenschaften des Phenylnitrosaminkaliums wollen wir ergänzend hinzufügen, dass dasselbe beim Erhitzen auf Platinblech über freier Flamme unter sehr schwacher Verpuffung sich zersetzt.

Monomethylanilin aus Phenylnitrosaminkalium. Auf Zusatz von 16 g Jodmethyl zu einer Lösung von 16 g Phenylnitrosaminkalium in 35 g Holzgeist tritt lebhafte Erwärmung ein, zur Vollendung der Reaction erwärmt man noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler, destillirt dann noch vorhandenes Jodmethyl ab und treibt das entstandene Nitrosamin des Monomethylanilins mit Dampf ab. Das aus diesem durch Abspaltung der Nitrosogruppe entstehende Oel zeigt alle Eigenschaften des Monomethylanilins. Von demselben wurden ohne Weiteres 80 pCt. der Theorie erhalten.

Es liegt nicht in unserer Absicht, die wissenschaftliche Bearbeitung des neuerschlossenen Gebietes für uns weiter in Anspruch zu nehmen.¹⁾ Wir würden uns freuen, wenn die vorstehende Mittheilung zu weiteren Aufklärungen führen und Anregung zu neuen Forschungen geben würde.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rhein.

¹⁾ Die technische Verwerthung ist durch eine Reihe von Patentanmeldungen gesichert.