

Ich hoffe über die Constitution dieses Ringes bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Amidocampher und cyansaures Kali. Das Einwirkungsproduct von cyansaurem Kali auf salzsauren Amidocampher ist, wie die Analyse ergab, der Harnstoff des Letzteren und nicht das um 1 Mol. Wasser ärmere Condensationsproduct. Er krystallisirt aus Benzol oder Aceton in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 169°.

Es wird für die Frage nach der Constitution des Amidocamphers von einigem Interesse sein, zu untersuchen, ob sich hier auch eine Ringbildung unter Wasseraustritt wird erreichen lassen.

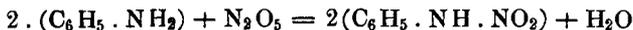
105. Eug. Bamberger: Nitrirung des Anilins.

[IV. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Unlängst ist gezeigt worden¹⁾, dass die Diazobenzolsäure, das Oxydationsproduct des Diazobenzols, das vierte — in der Seitenkette substituirte — Nitranilin ist.

Dieses Resultat habe ich inzwischen auf synthetischem Wege bestätigt, indem die gleiche Säure durch directe Nitrirung dargestellt wurde. Als nitrirendes Agens diente Stickstoffpentoxyd. Der Process



wird von verschiedenen Nebenreactionen begleitet. Neben der als Hauptproduct entstehenden Diazobenzolsäure findet man salpetersaures Anilin, salpetersaures Diazobenzol, Diazoamidobenzol, Ortho- und Paranitranilin und vielleicht auch Spuren von Azobenzol, auf welche jedoch nur aus dem Geruch zu schliessen war. Die Bildung von Diazobenzolnitrat und von Diazoamidobenzol ist ohne Zweifel auf Stickstoffdioxyd zurückzuführen, welches bekanntlich schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur aus Salpetersäureanhydrid (neben Sauerstoff) entsteht.

10 g reine, unmittelbar vor dem Versuch dargestellte Stickstoffpentoxydkrystalle wurden geschmolzen und aus einem Tropftrichter unter beständigem Schütteln langsam zu einer auf — 20° abgekühlten Lösung von 50 g Anilin in 200 g Aether hinzugefügt. Es ist selbstverständlich, dass alle Materialien sorgfältig getrocknet waren. Die Reaction ist überaus heftig, verläuft aber in Folge der Anwesenheit überschüssigen Anilins ohne Entwicklung nitroser Dämpfe.

¹⁾ Diese Berichte 26, 471, 482 und 27, 359.

Das im Aether abgeschiedene Krystallpulver — 13 g — ist ein Gemenge von Diazobenzol- und Anilinnitrat, wie aus folgenden That-sachen hervorgeht:

1. Seine wässrige, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung bläut Jodstärke an sich nicht, wohl aber, nachdem sie mit einem Zinkstab umgeführt wurde. Sie enthält also Salpetersäure und keine salpetrige Säure. — Alkalien scheiden Anilin ab.

2. Der Niederschlag zeigt die typischen Diazoreactionen: Röthung alkalischer R-Salzlösung, Rothviolett-färbung essigsäuren α -Naphthylamins, Stickstoffentwicklung beim Kochen der sauren Lösung u. s. w.

3. Das Krystallpulver löst sich (bis auf unwägbare Flocken) klar in Wasser auf, setzt aber auf Zusatz von Natriumacetat einen gelben Niederschlag von Diazoamidobenzol ab, welches durch Krystallisation aus Ligroïn in reinem Zustande (Schmelzpunkt 98°) isolirt wurde.

Nachdem diese Reactionen mit einem kleinen Theil der äther-unlöslichen Partie ausgeführt waren, wurde das ganze Einwirkungs-product — die ätherische Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlag — mit eiskalter, sehr verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt¹⁾. Dieselbe nimmt neben dem Anilin auch einen Theil der Nitraniline auf. Man trennt beide, indem man die saure Lösung alkalisch macht, ausäthert und die ätherische Schicht mit angesäuertem Wasser (bis zur Bläuung von Congo) durchschüttelt; das Anilin geht dabei in das letztere über, während seine schwach basischen Nitroderivate im Aether bleiben; man vereinigt dieselben mit dem Hauptantheil (s. unten).

Die nach der Entfernung des Anilins resultirende Aetherlösung enthält Diazobenzolsäure, die beiden Nitraniline und Diazoamidobenzol. Man entzieht ihr die Säure durch wiederholtes Ausschütteln mit wässrigem Ammoniak. Die ätherische Schicht, mit den aus dem Anilin abgeschiedenen Nitranilinen vereinigt (s. oben), hinterlässt 5 g einer überaus harzigen, dunkelbraunen Krystallmasse, welcher durch kochendes, leichtflüchtiges Ligroïn (Siedepunkt $40-70^{\circ}$) reines Diazoamidobenzol (etwa 3 g) entzogen wird. Dasselbe krystallisirt beim Erkalten in den bekannten gelben Nadeln, welche durch Schmelzpunkt, Verhalten gegen Säuren u. s. w. identificirt wurden.

Der Inhalt des Diazoamidobenzolfiltrats wurde, vereinigt mit dem nicht in das heisse Ligroïn übergegangenen Harz, der Dampfdestillation unterworfen. Im gelben Destillat findet sich Diazoamidobenzol und

¹⁾ Es empfiehlt sich, die Aufarbeitung sofort nach beendigter Reaction vorzunehmen. In einem Fall, wo das Einwirkungsproduct erst nach mehrtägigem Stehen auf Diazobenzolsäure verarbeitet wurde, konnten von letzterer nur 10 pCt. (bezogen auf N_2O_5) isolirt werden.

Orthonitranilin. Man sammelt beide mittels Aether, zerstört das erstere durch kochende Salzsäure und erhält nun bei abermaliger Dampfdestillation, welche jetzt zur Entfernung des (aus dem Diazamidobenzol gebildeten) Phenols unter Alkalizusatz ausgeführt wird, reines Orthonitranilin, das dem Destillat durch Aether entzogen und aus wenig heissem, mit Thierkohle versetztem Wasser umkrystallisirt wird. Es war durch Schmelzpunkt, Reduction zu Orthophenylen-diamin u. s. w. leicht zu identificiren.

Im Rückstand der Dampfdestillation hinterbleibt Paranitranilin, welches ohne Schwierigkeit — in derselben Weise wie sein Isomeres — in den Zustand chemischer Reinheit übergeführt werden kann. Mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt, zeigte es die typischen Paradiaminreactionen.

Die ammoniakalische Lösung, in welcher die Diazobenzolsäure enthalten ist, wurde mit Thierkohle versetzt, auf dem Wasserbad eingengt, ausgeäthert, unter Eiskühlung bis zur Bläuung von Congo-papier angesäuert und abermals (erschöpfend) ausgeäthert. Die nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende, ölige Säure wog 3.8 g. Sie krystallisirte aus erkaltendem Ligroin sofort in den charakteristischen, atlasglänzenden, naphthalinähnlichen Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.NH.NO_2$.

Procente: N 20.29,

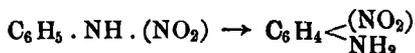
Gef. » » 20.30, 20.45.

Mit Säuren gekocht, lagerte sie sich in die Nitraniline um — kurz sie zeigte alle Eigenschaften der Diazobenzolsäure.

Könnte man den Zerfall des Stickstoffpentoxyds gänzlich verhindern, so würde die Ausbeute an Diazobenzolsäure jedenfalls noch erheblich besser sein.

Wenn man berücksichtigt, dass diese Substanz durch Reduction in Diazobenzol ¹⁾ überführbar ist, so sieht man in der hier mitgetheilten Synthese zugleich einen Weg, auf welchem das Diazobenzol auch ohne Vermittlung der salpetrigen Säure zugänglich ist.

In den früheren Mittheilungen ist darauf hingewiesen worden, wie leicht die Nitrogruppe unter dem Einfluss von Mineralsäuren aus der Seitenkette des Anilins in den Kern wandert:

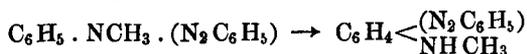


Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass auch bei dem üblichen, mittels Salpetersäure ausgeführten Nitrirungsprocess das Säureradical zunächst in die Seitenkette eintritt und erst dann — eben durch die umlagernde Wirkung der zur Nitrirung dienenden Säure — seinen Platz in den Benzolkern verlegt. Dafür spricht von vornherein

¹⁾ Diese Berichte 26, 492.

die grössere Reactionsfähigkeit der in der Seitenkette befindlichen Wasserstoffatome; dann aber auch einzelne Erfahrungsthasachen, denen zufolge sich die Substitution thatsächlich in der Seitenkette vollzieht, wenn man nur für den Ausschluss freier Mineralsäure sorgt. Es sei z. B. daran erinnert, dass das Phenol in Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot O(SO_3H)$, übergeht, wenn man zur Sulfurirung statt freier Schwefelsäure Kaliumpyrosulfat benutzt ¹⁾.

Vielleicht erklärt es sich auch auf diese Weise, dass aromatische Basen durch Diazokörper bei Abwesenheit von Mineralsäure (in essigsaurer Lösung) in Diazoamido — sonst aber in Amidoazokörper übergeführt werden: ²⁾



Die hier angedeuteten Gesichtspunkte legen es nahe, das Studium der Substitutionsvorgänge unter Anwendung von Säureanhydriden, Pyrosalzen u. s. w. aufzunehmen.

Ueber die (ebenfalls inzwischen ausgeführte) Synthese der Diazobenzolsäure aus Anilin und »Nitrylchlorid« wird später berichtet werden.

Hrn. F. Meimberg spreche ich für seine vortreffliche Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. des eidgen. Polytechnicums.

106. Carl Kjellin: Bemerkung.

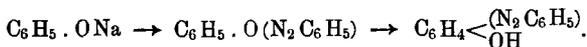
(Eingegangen am 23. Februar.)

Vor Kurzem hat Hr. Prof. Brühl eine Abhandlung³⁾ über das Hydroxylamin und seine Homologe veröffentlicht, aus welchem hervorzugehen scheint, dass ich die von mir mitgetheilte Untersuchung⁴⁾ über substituirte Hydroxylamine auf Veranlassung des Hrn. Brühl ausgeführt habe. Ich sehe mich deswegen genöthigt, mitzuthellen, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft und ich Hrn. Brühl nur aus Gefälligkeit einige Präparate zur physikalischen Untersuchung überlassen habe.

Bezüglich des β -Aethylhydroxylamins bemerke ich noch, dass diese Verbindung keineswegs so unbeständig ist, wie Brühl angiebt, denn in reinem

¹⁾ Baumann, diese Berichte 11, 1907.

²⁾ Selbst bei Kupplung in alkalischer Lösung dürfte die Substitution zunächst in der Seitenkette stattfinden:



³⁾ Diese Berichte 26, 2508.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2377.