

### 119. Eug. Bamberger: Diazobenzolsäure aus Nitrylchlorid und Anilin.

[V. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 3. März.)

Nachdem constatirt war, dass die Diazobenzolsäure das Anilid der Salpetersäure ist, versuchte ich, dieselbe Substanz synthetisch aus Nitrylchlorid und Anilin herzustellen — um so mehr, als derartige Versuche zugleich Aufschluss über die Existenzfähigkeit dieses Säurechlorids zu geben versprachen.

Nach Hasenbach<sup>1)</sup> entsteht dasselbe durch directe Vereinigung von Stickstoffdioxyd und Chlor, nach Odet und Vignon<sup>2)</sup> aus Silbernitrat und Chlor, nach Exner<sup>3)</sup> aus salpetersaurem Silber resp. Blei und Phosphoroxychlorid; nach R. Müller<sup>4)</sup> aus Untersalpetersäure und Phosphorpentachlorid; nach Williamson<sup>5)</sup> aus Chlorsulfosäure und Salpeter.

Trotz der zahlreichen, nicht einmal vollständig aufgezählten Vorschriften ist die Existenzfähigkeit des Nitrylchlorids nicht sicher verbürgt. F. Meissner konnte es nach den Methoden von Müller, Odet und Vignon, Schiff und Williamson nicht erhalten und H. Armstrong scheint zu bestreiten, dass es überhaupt existirt. (Chem. Zeit. 24. Jan. 1894.)

Ich arbeitete nach drei dieser Methoden — nach denen von Exner, Williamson und Hasenbach — und erhielt nur in den ersten beiden Fällen aus der Wechselwirkung des entstehenden Gases mit Anilin bestimmt nachweisbare Diazobenzolsäure. Damit ist aber nicht bewiesen, dass das auf Anilin einwirkende Gas wirklich Nitrylchlorid war resp. enthielt, denn es konnten auch andere, unter den Versuchsbedingungen möglicherweise gebildete Stickstoff-Sauerstoffverbindungen die Quelle der Diazosäure gewesen sein. Aus diesem Grunde wurden Stickstoffpentoxyd<sup>6)</sup>, Stickstoffdioxyd, »Salpetrigsäureanhydrid«, Salpetersäurehydrat und Nitrosylchlorid nach einander der Einwirkung von Anilin unterworfen mit Rücksicht auf ihre etwaige Fähigkeit, daraus Phenylnitramin zu erzeugen. Ein positives Ergebniss war allein beim Salpetersäureanhydrid<sup>6)</sup> zu constatiren; in allen übrigen Fällen entstanden wohl Spuren einer (ölig)en Säure, es gelang aber nicht, dieselbe durch Reactionen — geschweige denn durch physikalische Eigenschaften — sicher als Diazobenzolsäure zu identificiren.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 4, 1.    <sup>2)</sup> Compt. rend. 69, 1142 u. 70, 96.

<sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 65, 120.    <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 121, 1.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 92, 242.

<sup>6)</sup> Darüber ist bereits kürzlich berichtet, diese Berichte, 27, 584.

Aber auch das »Nitrylchlorid« Williamson's und noch mehr dasjenige Exner's liefern nur äusserst spärliche Mengen Phenylnitramin. Sollte dasselbe nun auch wirklich auf die Gegenwart der Verbindung  $\text{NO}_2\text{Cl}$  zurückzuführen sein (eine insofern willkürliche Voraussetzung, als ja bei Williamson's und Exner's Versuchsanordnung sehr wohl auch Stickstoffpentoxyd entstehen kann), so scheint mir die spärliche Ausbeute an Diazobenzolsäure jedenfalls dafür zu sprechen, dass dieses »Nitrylchlorid« von dem Körper  $\text{NO}_2\text{Cl}$  wenn überhaupt, dann nur sehr geringe Mengen enthält.

»Nitrylchlorid« aus Chlorsulfosäure und Salpeter.

Zu einem innigen, mit Ligroin überschichteten Gemisch von 10.9 g Salpeter und der gleichen Menge Seesand tropften allmählich aus einem Scheidetrichter unter starker Kühlung und beständigem Schütteln 15 g Chlorsulfosäure. Das sich lebhaft entwickelnde, völlig farblose und daher weder salpetrige Säure noch Stickstoffdioxyd in merklicher Menge enthaltende Gas trat in eine, mit einer Kältemischung umgebene Lösung von 41 g Anilin in 100 g Aether. Zum Schluss wurde der Entwicklungskolben auf 80—90° erwärmt.

Das Reactionsproduct wurde in derselben Weise aufgearbeitet, wie es für die Reaction zwischen Stickstoffpentoxyd und Anilin beschrieben ist; es kann daher auf frühere Angaben<sup>1)</sup> verwiesen werden.

Es konnten nicht mehr als 0.3 g reine Diazobenzolsäure isolirt werden. Daneben wurden nachgewiesen und in reinem Zustand abgeschieden: Diazoamidobenzol, Orthonitranilin, Azobenzol. Letzteres ging bei der Dampfdestillation mit dem Orthonitranilin über und schied sich im Destillat in Krystallen ab. Es wurde ausser als solches auch in Form von Benzidin identificirt. Es scheint auch Paranitranilin gebildet zu werden, indess zum sicheren Nachweis zu wenig<sup>2)</sup>.

»Nitrylchlorid« aus Silbernitrat und Phosphoroxychlorid.

18 g Silbersalpeter wurden mit 7 g Phosphoroxychlorid übergossen und das durch schwaches Erwärmen entwickelte, in diesem Fall rothbraun gefärbte Gas in eine gut gekühlte Lösung von 50 g Anilin in 150 g Aether geleitet. Die im Aether erzeugte Abscheidung war nur gering. Neben 0.05 g reiner Diazobenzolsäure konnte nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 584.

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich enthielt (wie in den unten mitgetheilten Versuchen) auch bei diesem und dem nächstfolgenden Versuch die im Aether abgeschiedene Krystallauscheidung neben Anilinsalz auch Diazobenzolsalz. In Folge eines Versehens war es unterlassen, dasselbe nachzuweisen.

Diazoamidobenzol isolirt werden. Spurenweis mögen auch die beiden Nitraniline entstanden sein.

»Nitrylchlorid« aus Stickstoffdioxyd und Chlor bei schwacher Rothgluth.

Ein Chlorstrom, aus abgewogenen Mengen Kaliumbichromat entwickelt und mehr als hinreichend, um alles Stickstoffdioxyd in Nitrylchlorid überzuführen, passirte zum Zweck der Salzsäureabsorption eine Flasche mit gelöstem, und eine zweite mit wasserfreiem Kupfersulfat. Nachdem er dann noch durch 2 Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure hindurchgegangen war, trat er gemeinsam mit  $\text{NO}_2$ -Dämpfen, welche aus 9 g flüssiger Untersalpetersäure entwickelt wurden, in ein zu schwacher Rothgluth erhitztes Verbrennungsrohr ein. Man konnte sich durch einen Blick überzeugen, dass beide Gase — sobald sie bei erhöhter Temperatur zusammentrafen — sofort auf einander einwirkten: an der (nicht erhitzten) Eintrittsstelle tief rothbraun, zeigten sie bereits 8—9 cm dahinter die grüngelbe Farbe des (im Ueberschuss angewandten) Chlors; sobald man aber den Gasstrom des Stickstoffdioxyds für einige Augenblicke beschleunigte, trat auch alsbald die rothbraune Farbe desselben hervor.

Die austretenden Gase wurden in zwei nebeneinander geschalteten, in einem Brei von fester Kohlensäure und Aether befindlichen, Peligot'schen Röhren condensirt. Das tiefrothbraune Condensat enthielt grosse Mengen verflüssigten Chlors; man destillirte es — einfach durch Herausnehmen aus der Kältemischung — in eine auf —  $20^\circ$  abgekühlte Lösung von 60 g Anilin in 200 g Aether.

Das im Aether Abgeschiedene (23 g) bestand aus Anilin- und Diazobenzolsalz (Nitrat und Chlorhydrat). Hauptproduct der Reaction war Diazoamidobenzol, wovon 10 g in analysenreinem Zustand isolirt werden konnten. Daneben fanden sich Azobenzol — als solches und in Form von Benzidin identificirt — und vielleicht sehr kleine Mengen Orthonitranilin, auf dessen Anwesenheit jedoch nur gewisse Farbenreactionen hindeuteten.

Diazobenzolsäure war nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen. Das Hasenbach'sche »Nitrylchlorid« dürfte zur Hauptsache aus Nitrosylchlorid bestanden haben.

*Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Anilin.*

Das aus 22 g Nitrosylschwefelsäure und 55 g (vorher geschmolzenem) Kochsalz auf dem Wasserbad entwickelte, braungelbe Nitrosylchlorid wurde in eine Lösung von 50 g Anilin und 150 g Aether geleitet. Ein trockner Kohlensäurestrom sorgte dafür, dass alles Gas in Reaction trat.

Die im Aether suspendirte Krystallausscheidung (25 g) bestand aus salzsaurem Anilin und Diazobenzolchlorid. Ausserdem war nur

**Diazoamidobenzol** (22 g) isolirbar, welches — nach Verdunstung des Aethers hinterbleibend — ohne weitere Reinigung den Schmelzpunkt  $97^{\circ}$  zeigte.

Diazobenzolsäure war nicht nachweisbar.

*Einwirkung von Stickstoffdioxyd »Salpetriganhydrid« und Salpetersäurehydrat auf Anilin.*

15 g Untersalpetersäure tropften in eine gut gekühlte Lösung von 60 g Anilin in 200 g Aether. Die Ausscheidung war wieder ein Gemenge von Anilin- und Diazobenzolnitrat. Im Aether fanden sich Diazoamidobenzol, von welchem 25 g in reinem Zustand isolirt wurden, und geringe Mengen von *o*- und *p*-Nitranilin — aber immerhin genügend, um dieselben rein abzuscheiden. Diazobenzolsäure war nicht nachweisbar. Neben dem *p*-Nitranilin fanden sich im Rückstand der Dampfdestillation äusserst geringe Mengen gelbrother Nadeln vom Schmp.  $147-148^{\circ}$ , welche sich beim Erkalten der wässrigen Lösung ausschieden, während das *p*-Nitranilin in Lösung verblieb. Die Menge desselben reichte nicht einmal hin, um den Schmelzpunkt definitiv festzustellen.

Als man »Salpetrigsäureanhydrid« (nach Lunge aus 25 g  $\text{HNO}_3$  und 55 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  dargestellt) auf ätherische Anilinlösung (55:150) einwirken liess, konnten neben Anilin- und Diazobenzolnitrat (im Aether suspendirt) nur Diazoamidobenzol und Spuren einer Säure isolirt werden, welche sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gelb färbte und möglicherweise Diazobenzolsäure war. Eine sichere Identificirung war nicht möglich.

Endlich wurde auch die Einwirkung von reinem, unmittelbar vor dem Versuch bereitetem Salpetersäurehydrat (Siedep.  $86^{\circ}$ ) [9 g] auf ätherisches Anilin (50:150) und untersucht dabei isolirt: ein Gemenge von Anilin- und Diazobenzolnitrat (im Aether abgeschieden), Diazoamidobenzol, Ortho- und Para-Nitranilin. Auch hier waren Spuren einer mit heisser verdünnter Schwefelsäure sich gelb färbenden Säure nachweisbar.

Die Bildung von Diazobenzolnitrat und Diazoamidobenzol ist offenbar auf einen theilweisen Zerfall des Salpetersäurehydrats zurückzuführen. —

Herrn Meimberg danke ich für seine werthvolle Hülfe.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.