

**120. H. v. Pechmann und L. Frobenius: Zur Kenntniss des *p*-Nitrodiazobenzols.**

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der K. Academie der Wissenschaften zu München.]

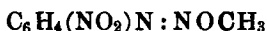
(Eingegangen am 5. März.)

In der letzten Nummer (17) der Chemikerzeitung erschien das Résumé eines in der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg von C. Schraube gehaltenen Vortrages über eine von ihm in Gemeinschaft mit C. Schmidt ausgeführte Arbeit »über Diazoverbindungen«, welche dieselben hoffentlich bald ausführlicher publiciren<sup>1)</sup>.

Uns veranlasst sie zu der kurzen Mittheilung, dass wir bei unseren Studien über Diazoverbindungen ebenfalls das durch seine Beständigkeit charakteristische gelbe Natriumsalz  $C_6H_4(NO_2)NNa \cdot NO$  aus *p*-Nitrodiazobenzol erhalten haben und mit dessen Untersuchung beschäftigt waren. Die Beobachtungen von Schraube und Schmidt können wir durch Folgendes ergänzen.

Während die genannte Natriumverbindung mit Jodmethyl, wie Schraube und Schmidt gefunden haben, einen Stickstoffäther des Diazobenzols, d. h. *p*-Nitrophenylmethylnitrosamin,  $C_6H_4(NO_2)N(CH_3) \cdot NO$  liefert, erhält man aus dem Silbersalz den entsprechenden Sauerstoffäther, d. h. einen echten Aether des Nitrodiazobenzols  $C_6H_4(NO_2)N : NOCH_3$ . Es geht daraus hervor, dass Nitrodiazobenzol ebenso wie andere tautomere Verbindungen, z. B. Cyanwasserstoff, Pyridon, Carbostyryl u. a., verschiedene Alkylderivate liefert, je nachdem man das Natrium- oder das Silbersalz mit Halogenalkyl behandelt.

***p*-Nitrodiazobenzolmethyläther (*p*-Nitrobenzoldiazooxymethan)**



entsteht, wenn man das durch Fällen der oben genannten Natriumverbindung mit Silbernitrat hergestellte und gut getrocknete Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ätherischen Jodmethyl Lösung behandelt. Verdampft man die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit im luftverdünnten Raum, so erhält man gelblichweisse, zu Drusen vereinigte Nadelchen, welche aus Aether umkrystallisirt werden können.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_3$ .

Procente: C 46.4, H 3.9, N 23.2.

Gef. » » 46.4, » 3.9, » 23.0.

Fast farblose Nadelchen, Schmp. 83°. In den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Dass die Verbindung die obige Formel besitzt, folgt:

<sup>1)</sup> Ist mittlerweile geschehen, diese Berichte 27, 514.

1) Aus ihrem Verhalten beim Kochen mit verdünnten Säuren, wobei sie unter Stickstoffentwicklung zerfällt und *p*-Nitrophenol liefert.

2) Aus ihrem Verhalten gegen Anilin. Lässt man moleculare Mengen des Aethers und Anilin in alkoholischer Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich gelbe, seidenglänzende Nadeln von *p*-Nitrodiazoamidobenzol  $C_6H_4(NO_2)N:N.NHC_6H_5$  ab, welche, aus Benzol umkrystallisirt, bei  $148^\circ$  schmelzen (Noelting  $148^\circ$ ).

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_4O_2$ .

Procente: N 23.1.

Gef. » » 23.2.

3) Aus der Bildung von *p*-Nitrobenzolzophenol  $C_6H_4(NO_2)N:NC_6H_4OH$  durch Einwirkung von Phenol. Der Azokörper bildet braunrothe, bronzeglänzende Blättchen, Schmp.  $207^\circ$  (Noelting  $211^\circ$ ). Sein Acetylderivat, fleischfarbige Nadelchen, schmilzt bei  $146^\circ$ ; denselben Schmelzpunkt besitzt ein zur Identificirung direct aus *p*-Nitrodiazobenzol dargestelltes Präparat.

Das verschiedene Verhalten der Silber- und der Natriumverbindung des *p*-Nitrodiazobenzols ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass erstere das Sauerstoffsalz  $C_6H_4(NO_2)N:NOAg$ , letztere das Stickstoffsalz  $C_6H_4(NO_2)NNa.NO$  ist.

Für die Formel des Natriumsalzes spricht ausser den von Schraube und Schmidt angeführten Beobachtungen auch sein Verhalten gegen salzsaures Anilin, womit es nicht das charakteristische *p*-Nitrodiazoamidobenzol, sondern einen schön krystallisirenden, äusserst zersetzlichen Körper liefert, welcher bisher nicht analysirt worden ist. Aehnliche Producte liefern die salzsauren Salze des Phenylhydrazins und anderer primärer und secundärer Basen. Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

## 121. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen der Zuckerarten mit den Mercaptanen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die leichte Bildung der Alkoholglucoside<sup>1)</sup> legte den Gedanken nahe, ähnliche Derivate der Mercaptane aufzusuchen. Dieselben verbinden sich in der That unter dem Einfluss von Säuren sehr leicht mit dem Traubenzucker und seinen Verwandten. Aber die Producte sind anders zusammengesetzt als die Glucoside; sie enthalten auf ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2400.