

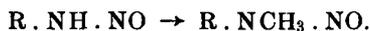
220. Eug. Bamberger: Beziehungen zwischen Nitrosaminen, Diazosäuren und Isodiazokörpern.

[VIII. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 26. April.)

Der in der Ueberschrift bezeichnete Gegenstand ist in letzter Zeit mehrfach experimentell behandelt worden.

Nachdem das Diazobenzol zuerst indirect — unter Benutzung verschiedener Zwischenphasen — in Methylphenylnitrosamin übergeführt worden war¹⁾, gelang bald darauf auch die directe Umwandlung²⁾ der Isodiazosalze in Nitrosamine secundärer aromatischer Basen:



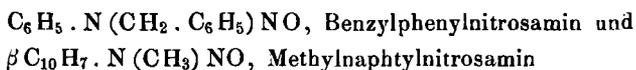
Letzthin habe ich nun beobachtet, dass die Lösung des umgekehrten Problems — Entalkylierung der Nitrosamine zu den Isodiazokörpern — ebenfalls möglich ist. Unterwirft man das Methylanilin-nitrosamin der Einwirkung schmelzenden Kalis, so wird die Methylgruppe aboxydirt und durch Wasserstoff ersetzt, während das Nitroso-radical merkwürdiger Weise seinen Platz beibehält; das Product dieser Oxydation ist Isodiazobenzol:



Gleichzeitig wird ein anderer Theil des Moleküls aufgespalten unter Bildung von salpetriger Säure und Methylanilin; kleine Mengen des letzteren werden weiter zu Anilin entmethylirt.

Ausser Isodiazobenzol, Methylanilin, Anilin und salpetriger Säure enthält die Schmelze noch etwas Blausäure — am Geruch wahrnehmbar — und einen in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirenden Körper, welcher zwar leicht in reinem Zustand zu erhalten ist, indess bisher nicht untersucht wurde (s. exp. Theil).

Die Bildung von Isodiazosalzen aus Nitrosaminen (welche sich zum Vorlesungsversuch eignet) scheint eine allgemeine Reaction zu sein. Ich habe sie noch beim



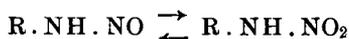
constatirt. In allen diesen Fällen erwies sich bisher als einzig brauchbares Oxydationsmittel³⁾ schmelzendes Kali.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 360.

²⁾ Schraube u. Schmidt, diese Berichte 27, 520; Bamberger, diese Berichte 27, 682.

³⁾ Bei der Oxydation von Benzylphenylnitrosamin mit alkalischem Permanganat in der Hitze scheinen neben Benzoëssäure äusserst geringe Mengen

Wie sich Isodiazoverbindungen durch Oxydation in Diazosäuren überführen lassen, so können auch umgekehrt die letzteren zu Isodiazoverbindungen reducirt werden:



Diese Reduction ist indess ein subtiler Process, welcher nur unter bestimmten Bedingungen gelingt; dieselben konnten denn auch bisher nur in einem Falle, bei der Diazobenzolsäure selbst, sicher getroffen werden, während entsprechende (Reagensglas-) Versuche mit *p*-Nitrodiazobenzolsäure und den beiden Diazonaphtalinsäuren resultatlos verliefen¹⁾.

Ich habe schon früher²⁾ mitgetheilt, dass Diazobenzolsäure sowohl durch Zink und Essigsäure als durch Natriumamalgam zu Diazobenzol reducirt werden kann; vermuthlich entstand auch in diesen Fällen zunächst Isodiazobenzol, welches sich unter den damals gewählten Versuchsbedingungen vollständig isomerisirte.

Oxydation von Methylphenylnitrosamin zu Isodiazobenzol.

Ein erbsengrosses Stückchen Kali wird im Reagensglas geschmolzen und mit 4—5 Tropfen des Nitrosamins versetzt. Nach kurzem Erhitzen erstarrt das auf dem flüssigen Kali schwimmende Oel zu einer breiartigen Masse, welche man unter beständigem Schütteln noch etwa 20—30 Secunden in der Flamme lässt. Die Oxydation giebt sich durch lebhaftere Wasserstoffentwicklung zu erkennen.

Die Producte von 6 derartigen Versuchen wurden vereinigt, in Wasser gelöst und so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe keine Spur Anilin mehr aufnahm (Ausbleiben der Chlorkalkreaction). Die wässrige Flüssigkeit enthält nun reichliche Mengen von Isodiazobenzolkalium, welches bei geeigneter Concentration durch Zusatz von Stangenkali ausgesalzen werden kann. Der Nachweis desselben ist immer der gleiche: die Lösung zeigt nach dem Ansäuern — vorher nicht — alle typischen Reactionen der Diazokörper.

Ausser dem Isodiazobenzol finden sich in der ausgeätherten Flüssigkeit salpetrige Säure (mittels Jodkalium, Diphenylamin und *m*-Phenylendiamin nachgewiesen) und möglicher Weise Spuren von Diazobenzolsäure.

Diazobenzolsäure zu entstehen; es war aber nicht möglich, dieselbe bestimmt zu identificiren. Ihre Bildung würde wohl durch intermediäre Entstehung von Isodiazobenzolsalz zu erklären sein.

¹⁾ Bei einzelnen Versuchen gelang auch hier die Reduction zu den entsprechenden Isodiazokörpern; im Wiederholungsfalle konnten indess die richtigen Bedingungen nicht wieder getroffen werden.

²⁾ Diese Berichte 26, 492; 27, 365.

Der aus der wässrigen Lösung der Kalischmelze gewonnene Aetherextract wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt; dieselbe nahm ein Gemenge von Methylanilin und wenig Anilin auf, welche in üblicher Weise abgeschieden und durch Digestion mit Benzolsulfoclorid und Natronlauge getrennt wurden; das krystallinisch erstarrende Benzolsulfomethylanilid hinterblieb auf dem Filter und war nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein; das Benzolsulfanilid fiel beim Ansäuern des alkalischen Filtrats in weissen Krystallflocken aus.

Die Aetherlösung enthielt, nachdem ihr die beiden Basen durch Schwefelsäure entzogen waren, neben geringen Mengen unveränderten Nitrosamins einen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, erstarrenden Körper, welcher durch Umkrystallisiren in Form weisser, atlasglänzender Blättchen (Schmelzpunkt etwa 61° — aber nicht auf Constantz geprüft) erhalten wurde.

Die Oxydation des β -Naphtylmethylnitrosamins und des Benzylmethylnitrosamins wird in derselben Weise ausgeführt und verläuft unter den gleichen Reactionserscheinungen wie diejenige des Methylanilinnitrosamins; eine besondere Beschreibung ist daher überflüssig. Der Nachweis des Isodiazosalzes geschah immer in gleicher Weise. Zu bemerken ist nur, dass die Aboxydation der Benzylgruppe erheblich leichter¹⁾ zu erfolgen scheint wie diejenige des Methyls; das Radical findet sich in der Schmelze in Form von Benzoësäure vor.

Reduction der Diazobenzolsäure zu Isodiazobenzol.

2 g Säure wurden in 30 g Wasser suspendirt und ohne Kühlung auf ein Mal mit 8 g vierprocentigen Natriumamalgams versetzt. Die sich schwach erwärmende Flüssigkeit wurde einige Minuten geschüttelt, filtrirt und so oft mit Aether extrahirt, bis letzterer nichts mehr aufnahm. Man konnte alsdann ausser salpetriger Säure die Anwesenheit von Isodiazobenzolsalz in bekannter Weise constatiren. Der grösste Theil der Diazobenzolsäure bleibt unter den angegebenen Bedingungen unverändert. Ein Ueberschuss von Amalgam ist zu vermeiden, weil Isodiazobenzol durch dasselbe sehr schnell reducirt wird. Eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes verliert — in Berührung mit Natriumamalgam — nach wenigen Minuten die Eigenschaft, nach dem Ansäuern Diazoreactionen zu geben und enthält alsdann bereits reichliche Mengen von Phenylhydrazin.

Bei dem früher beschriebenen Versuch über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Diazobenzolsäure war die Flüssigkeit durch zeit-

¹⁾ Man kann das Kali daher mit etwas Wasser verdünnen, ohne seine Oxydationswirkung zu beeinträchtigen.

weisen Schwefelsäurezusatz vorübergehend sauer geworden; etwa gebildetes Isodiazobenzol musste daher in Diazobenzol verwandelt sein. Letzteres konnte thatsächlich nachgewiesen werden¹⁾.

Hrn. Dr. Berlé danke ich für seine werthvolle Hülfe.

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

221. Eug. Bamberger: Notiz über eine neue Bildungsweise des Nitrosobenzols.

(Eingegangen am 26. April.)

Den bisherigen Angaben gemäss entsteht beim Erhitzen von Azoxybenzol Anilin und Azobenzol. Eine zufällige Beobachtung meines Assistenten Hrn. Dr. Berlé zeigte, dass dabei auch der Geruch des Nitrosobenzols auftritt; um dasselbe nachzuweisen, muss man allmählich erhitzen, damit die Zersetzung des Azoxybenzols ohne Verpuffung erfolgt:

10 g werden im Kohlensäurestrom in einem im Oelbad befindlichen Fractionskölbchen langsam erhitzt; bei einer bestimmten Temperatur beginnt Nitrosobenzol überzugehen, kenntlich am Geruch und der grünen Farbe der condensirten Tröpfchen. Es setzt sich im Ableitungsrohr zum Theil in glänzenden, vollkommen farblosen Täfelchen ab und kann aus dem Destillat in bekannter Weise durch fractionirte Dampfdestillation rein isolirt werden. Es wurde durch Lösungsfarbe, Schmelzpunkt etc. identificirt.

Die Ausbeute ist sehr gering.

Zürich. Chem.-anal. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

222. O. Hesse: Zur Kenntniss der in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe.

(Eingegangen am 19. März.)

Der eigenartige Ton²⁾, den die Herren Ciamician und Silber in ihren Mittheilungen über Cotostoffe gegen Andere zum Besten geben, welche früher darüber gearbeitet haben und der gradatim mit der Zahl ihrer Mittheilungen an Animosität zuzunehmen scheint, bestimmte mich,

¹⁾ Diese Berichte 27, 365.

²⁾ Dieser Ton soll angeblich durch meine in cursiver Schrift gedruckte Bitte, die Fachgenossen möchten das von Ciamician und Silber über das