

gelbrother Nadeln ab, welche in Alkohol schwer, leicht jedoch in heissem Eisessig löslich sind und sich bei 240° zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_2$.

Procente: C 62.88, H 4.80, N 18.34.

Gef. » » 63.11, » 5.03, » 18.25.

Phenylmethylpyridazoncarbonsäure (1.5.6.3).

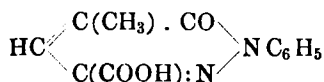
Das Hydrazon, $C_{12}H_{11}N_3O_2$, ist beständiger als die entsprechende aus dem Citrazinamid erhaltliche Verbindung. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf dem Sandbade tritt keine Zersetzung ein, sie erfolgt jedoch auch in diesem Falle unter dem Einfluss von Kalilauge. Letztere nimmt das Hydrazon beim Erwärmen mit rother Farbe auf, und beim Kochen der alkalischen Lösung unter Rückflusskühlung tritt Ammoniak-Entwicklung ein, welche erst nach mehreren Stunden beendigt ist. Die Reactionsflüssigkeit erscheint nunmehr gelb und giebt auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich in kochendem Wasser, und beim Erkalten der Lösung scheiden sich farblose, bei 216° schmelzende Nadeln ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 62.60, H 4.35, N 12.17.

Gef. » » 62.41, » 4.54, » 12.44.

Diese Verbindung ist eine starke Säure; sie ist als Phenylmethylpyridazoncarbonsäure:



zu betrachten, und ihre Entstehung aus dem Hydrazon lässt sich in der oben erläuterten Weise erklären.

Schliesslich sage ich Hrn. Allhusen für die Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen besten Dank.

Cambridge, Gonville-Caius College.

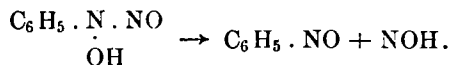
241. Eug. Bamberger: Ueber das Diazobenzolperbromid.

[IX. Mittheilung über Diazoverbindungen]

(Eingegangen am 7. Mai.)

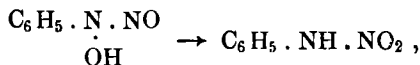
Die Menge des Nitrosobenzols, welches bei der Oxydation einer alkalischen Diazobenzollösung auftritt, ist so gering, dass zur Darstellung dieser interessanten Substanz nach einer anderen Quelle Umschau gehalten werden musste. Ich wandte mich zu dem in der Ueberschrift bezeichneten Perbromid, in der Voraussetzung, dass das-

selbe in seiner Eigenschaft als Tribromphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{Br}_2 \end{smallmatrix}$ sich durch Alkalien müsse in Nitrosophenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \end{smallmatrix}$ umsetzen lassen und ferner, dass letzteres weiterhin in Nitrosobenzol und eine Säure des Stickstoffs zerlegbar wäre:



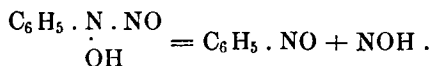
Diese Voraussetzung hat sich insofern als zutreffend erwiesen, als Alkalien aus Diazobenzolperbromid thatsächlich Nitrosobenzol (und salpetrige Säure) erzeugen. Die Ausbeute ist erheblich besser als die nach der früheren Methode zu erzielende und vor allem bietet die Reindarstellung geringere Schwierigkeiten. Handelt es sich nur um wenige Gramme, so ist die Darstellung des Nitrosobenzols auf dem angegebenen Wege sogar eine verhältnissmässig einfache Operation.

Die Herstellung grösserer Mengen ist allerdings eine Aufgabe, welche über die Hilfsmittel eines wissenschaftlichen Laboratoriums hinausgeht. Der Vorgang $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \end{smallmatrix} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ spielt sich nämlich nur accessorisch ab; zur Hauptsache lagert sich das Nitrosophenylhydroxylamin in Diazobenzolsäure um:



so dass man neben 30—40 pCt. der letzteren nur etwa 2,5—3 pCt. Nitrosobenzol¹⁾ erhält. Nebenbei entstehen — von reichlichen Harzmengen abgesehen — Azobenzol, Benzochinon, Orthonitranilin²⁾ und, dem Geruch nach zu urtheilen, auch Diphenyl und Carbylamin.

Möglicherweise ist unter den Einwirkungsproducten auch das oben erwähnte Nitrosophenylhydroxylamin als solches enthalten; das rohe diazobenzolsaure Baryum (s. später) zeigt nämlich — im Gegensatz zum gereinigten Salz — die bemerkenswerthe Eigenschaft, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren intensiven Nitrosobenzolgeruch zu entwickeln:



Dass der Process der Zersetzung des Diazobenzolperbromids durch Alkalien als eine Oxydation des Diazobenzols durch Hypo-

¹⁾ Bezogen auf das zur Diazotirung verwendete Anilin — Diazobenzolsäure stellt man sehr viel besser aus Isodiazobenzol dar; vergl. diese Berichte 27, 915.

²⁾ Vielleicht auch Paranitranilin, auf welches zu prüfen leider versäumt wurde.

bromit anzusehen ist, ist deswegen in hohem Grade unwahrscheinlich, weil die Reaction wesentlich anders verläuft, wenn man eine saure Diazochloridlösung in überschüssiges Alkali enthaltende Bromlösung einträgt. Unter diesen Umständen entsteht das Nitrosobenzol in so winziger Menge, dass es bei Verarbeitung von 30 g Anilin überhaupt nicht zu isoliren war.

Einwirkung von Natronlauge auf Diazobenzolperbromid.

In eine¹⁾ aus 500 g Anilin dargestellte, gut gekühlte Diazobenzol-lösung werden unter stetem Umrühren und unter sorgfältiger Kühlung 1485 g Brom, in Bromkalium gelöst, eingetragen; die zunächst ausfallenden Flocken verwandeln sich bald in eine halb feste, dunkelrothe, gegen Ende der Operation am Boden angesammelte Masse. Es genügt nicht, die theoretisch berechnete Menge Brom (= 1290 g) zuzusetzen, da unter diesen Umständen ein relativ grosser Theil des Diazobenzols der Reaction entgeht; andererseits ist es nicht empfehlenswerth, auch die letzten Spuren desselben noch in Perbromid überführen zu wollen, da hierzu anscheinend ein sehr beträchtlicher Bromüberschuss erforderlich wäre. Die Bromlösung enthielt auf 720 g Wasser und 360 g Bromkalium 600 g Brom²⁾.

Nachdem die über dem Perbromid stehende, tief braunrothe Flüssigkeit abgossen ist, wird ersteres durch Verrühren mit möglichst wenig Aether vollständig zum Erstarren gebracht; erst dann wird es — und zwar auf einmal und unter fleissigem Agitiren — in eine auf 0° abgekühlte und mit 3000 g Eisstückchen versetzte Lösung von 1250 g Natriumhydroxyd in 6000 g Wasser eingetragen³⁾. Das Perbromid löst sich mit rothbrauner Farbe entweder vollständig oder mit Hinterlassung geringer Mengen einer braunen Kruste auf. Um die Lösung dauernd auf niedriger Temperatur zu erhalten, kühlt man auch von aussen mit Eis und sorgt event. durch erneuten Zusatz von letzterem dafür, dass die Flüssigkeit während des 10—15 Minuten dauernden Stehens stets genügende Mengen Eisstückchen enthält. Alsdann wird die Lösung 6 Mal mit je 2 L Aether ausgeschüttelt.

Isolirung des Nitrosobenzols.

Von der mit Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Schicht wird das Lösungsmittel auf dem Dampfbad unter Benutzung eines Hempel-schen Glasperlenaufsatzes abdestillirt, bis die im Kolbenhals condensirten Tropfen beginnen, schwach grünlich gefärbt überzugehen; man

¹⁾ Die ganze Operation wurde an einem kalten Januartage im Freien ausgeführt.

²⁾ vgl. Noelting, diese Berichte 25, 333S.

³⁾ Lässt man Natronlauge auf getrocknetes Perbromid einwirken, so ist die Ausbeute an Nitrosobenzol erheblich geringer.

wechselt alsdann die Vorlage und beendet die Destillation, sobald das Condensat tiefgrün ist. Die gefärbten Antheile desselben werden durch abermaliges Rectificiren mit Hempel'scher Colonne ebenfalls in ein nitrosobenzolfreies, farbloses Destillat und einen tiefgrünen, ätherischen Rückstand zerlegt. Die nämliche Operation ist noch ein oder mehrere Male zu wiederholen. Sämmtliche rückständigen, concentrirt ätherischen Nitrosobenzollösungen werden schliesslich vereint der Wirkung eines langsamen Dampfstroms ausgesetzt; dabei geht anfangs tiefgrün gefärbter Aether über, welcher durch Colonnendestillation zunächst in oben angegebener Weise concentrirt und dann durch Abblasen mittels eines kräftigen Luftstroms unter zeitweis erneuertem Zusatz von etwas Petroläther auf Nitrosobenzol verarbeitet wird. Letzteres hinterbleibt in farblosen, völlig reinen Krystallen.

Nach dem Abtreiben des Aethers verflüchtigen sich mit dem nun folgenden Wasserdampf weitere Mengen Nitrosobenzol, anfänglich sich noch als rein weisse Kryställchen im Kühlrohr absetzend, später aber durch mitdestillirendes Azobenzol verunreinigt. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, sobald dieser Zeitpunkt erreicht ist, die Dampfdestillation zu unterbrechen und erst nach völligem Erkalten des Apparats wieder aufzunehmen. Auf diese Weise gelingt es — besonders wenn man den kleinen Kunstgriff öfters wiederholt — noch erhebliche Mengen ungefärbter Nitrosobenzolkrystalle in den jedesmal zuerst übergelassenen Dampfdestillaten abzuschneiden. Schliesslich ist das Azobenzol so sehr im Kolben angereichert, dass bei weiterem Abblasen ein theils festes, theils flüssiges Gemisch von Nitrosobenzol und Azobenzol erhalten wird. Diese Partie wird mit Petroläther (Siedep. 40—70°) durchgeschüttelt; dabei erstarrt abermals ein Theil des Nitrosobenzols zu weissen Täfelchen, von welchen die grüngelbe Lösung abgegossen wird. Letztere wird erneuter Dampfdestillation unterworfen und auf diese Weise der grösste Theil des darin noch enthaltenen Nitrosobenzols nutzbar gemacht. Eine vollständige Gewinnung desselben ist natürlich nicht erreichbar; daher beträgt auch die Ausbeute in Wirklichkeit mehr als 2,5—3 pCt., welche Zahlen nur die in reinem Zustand isolirbare Menge bezeichnen.

Das nach dieser Vorschrift gewonnene Präparat ist für die weiteren Zwecke ohne Weiteres verwendbar; müssen die Spuren von Azobenzol, welche noch darinnen sind, entfernt werden, so wäscht man es mit etwas kaltem, niedrig siedendem Ligroin.

Neben dem Azobenzol, welches das Nitrosobenzol in unverhältnissmässig grosser Menge begleitet, finden sich im Dampfdestillat sehr geringe Mengen von Nitrobenzol (Geruch), Carbylamin (desgl.), Diphenyl (desgl.) und Benzochinon. Letzteres wurde aus dem mit Petroläther ausgeschüttelten Dampfdestillat (s. oben) isolirt; es hinter-

blieb in der wässrigen Schicht und wurde durch Auschloroformiren gesammelt. Krystallform, Flüchtigkeit, Geruch etc. liessen über seine Identität keinen Zweifel.

Der Kolbenrückstand, ein schwarzes, klebriges Harz, wurde nicht untersucht¹⁾.

Isolirung der Diazobenzolsäure.

Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit enthält Diazobenzolsäure, geringe Mengen bromhaltiger Säuren, salpetrige Säure und eine Substanz, welche sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren unter Nitrosobenzolbildung zersetzt; diese — ich vermthe, Nitrosophenylhydroxylamin — ist vielleicht die Ursache, dass die alkalische Lösung selbst nach oft wiederholtem Ausäthern an einen hindurchgeleiteten Dampfstrom immer noch Nitrosobenzol und Azobenzol abgibt, welche Producte in der Lösung kaum präformirt enthalten sein können, sondern wohl erst unter der Einwirkung der erhöhten Temperatur entstehen; letztere bewirkt auch, dass die Flüssigkeit sich sehr dunkel färbt und Harz abscheidet — Erscheinungen, die übrigens, wenn auch entsprechend langsamer, bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls eintreten.

Die alkalische; vom Nitrosobenzol etc. durch Ausäthern befreite Lösung wurde stark eingedampft, unter den nöthigen Kautelen angesäuert und in der üblichen Weise²⁾ (Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak etc.) auf Diazobenzolsäure verarbeitet. Letztere erwies sich aber mit bromhaltigen Säuren verunreinigt und war aus diesem Grunde nicht zum Erstarren zu bringen. Sie wurde daher mittels alkoholischem Kali in das (in Alkohol schwerlösliche) Kaliumsalz verwandelt und, nachdem dasselbe mit Sprit gründlich ausgewaschen war, regenerirt; die so gewonnene Säure war bromfrei und krystallisirte aus Ligroin in den charakteristischen Blättern vom Schmp. 46°. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_5.NH.NO_2$.

Procente: N 20.29.

Gef. » » 20.24.

Wiederholt man die gleiche Behandlung mit dem im Alkohol gelöst bleibenden Theil des Kaliumsalzes, d. h. isolirt man aus ihm nach der Entfernung des Lösungsmittels die Säure und führt sie abermals in alkoholischer Lösung in das Kaliumsalz über, so lässt sich

¹⁾ Die Vorschrift ist möglichst genau zu befolgen. Ein von anderer Seite nach obigen Angaben offenbar nicht sorgfältig genug dargestelltes Präparat von »Nitrosobenzol« erwies sich zur Hauptsache als aus Monobrombenzol bestehend, welches bei richtigem Arbeiten überhaupt nicht oder doch nur in minimaler Menge entsteht.

²⁾ Diese Berichte 27, 363.

noch ein beträchtlicher Theil reiner Diazobenzolsäure zur Abscheidung bringen. Man wiederholt die gleiche Operation mit den jedesmaligen alkoholischen Filtraten so lange, als sich noch halogenfreie Diazosäure isoliren lässt.

Von sonstigen Producten findet sich in grösserer Menge neben der Diazobenzolsäure noch Orthonitranilin, welches durch Dampfdestillation erhalten wurde aus:

- 1) dem in Ammoniak unlöslichen Antheil des die Diazobenzolsäure enthaltenden Aetherextractes,
- 2) den alkoholischen Filtraten der Kalisalze,
- 3) den wässrigen Lösungen der abgeschiedenen Kalisalze.

Dieses Orthonitranilin, von dem nicht unbeträchtliche Mengen in reinem Zustand isolirt wurden, muss ebenfalls erst während der Aufarbeitung der alkalischen (vom Nitrosobenzol zuvor befreiten) Lösung gebildet worden sein.

Man kann die Diazobenzolsäure aus letzterer übrigens auch auf folgende, recht einfache Weise gewinnen: nachdem die neutralisirte Flüssigkeit auf dem Wasserbad etwas concentrirt ist, wird durch Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz der Diazobenzolsäure als schwach gelb gefärbter Krystallbrei abgeschieden.

Dieses Salz liefert, mit Schwefelsäure erwärmt, Nitrosobenzol, enthält also Beimengungen eines zweiten Baryumsalzes (Nitrosophenylhydroxylamin²⁾); zur Reinigung wird es gründlich mit heissem Alkohol gewaschen, in dem es sich nur wenig löst. Dann wird es im Scheidetrichter mit eiskalter, sehr verdünnter Salzsäure und Aether durchgeschüttelt und die Diazobenzolsäure in üblicher Weise (Behandlung des Ammonsalzes mit Thierkohle) isolirt. Sie wird so ohne Weiteres rein erhalten.¹⁾

Bei dieser recht mühevollen Untersuchung hatte ich mich der vorzüglichen Unterstützung des Hrn. Dr. B. Berlé zu erfreuen.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

¹⁾ Durch Umlagerung von α -Diazobenzolsäuremethylester wird — wie ich kürzlich zeigte (diese Berichte 27, 369) — ein Gemenge von Ortho- und Paranitromethylanilin erhalten. Ich glaubte, dass beide Körper noch nicht beschrieben seien und hatte sie daher damals zum Zwecke der Identificirung gleichzeitig auch durch Methylierung von *o*- resp. *p*-Nitranilin dargestellt. Beide sind aber — worauf mich die HH. Kehrman resp. Meldola gütigst aufmerksam machten — schon früher erhalten worden: Orthonitromethylanilin unrein zuerst von Hempel (Journ. f. prakt. Chem. 41, 164), rein von Kehrman und Messinger (Journ. f. prakt. Chem. 46, 566), Paranitromethylanilin von Meldola und Salmon (Journ. Chem. Soc. 1888, 774).