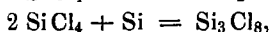
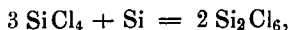


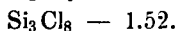
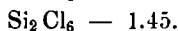
welche sehr energisches Reductionsvermögen besitzt und welche als Silicomesoxalsäure, $(\text{SiOOH} \cdot \text{SiO} \cdot \text{SiOOH})_x$ anzusprechen ist. Dieselbe explodirt in trockenem Zustande noch viel lebhafter als die Silicooxalsäure und zersetzt sich bereits, wenn man sie in feuchtem Zustande mit einem harten Gegenstande reibt. Mit der Reindarstellung und näheren Untersuchung dieser Substanz sind wir noch beschäftigt.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Silicium entstehen demnach die Verbindungen SiCl_4 , Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 . Was die Entstehung der beiden letzten anbelangt, so dürfte diese in den folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden:



eine Annahme, die ihre Bestätigung darin findet, dass nach Troost und Hautefeuille in der That bei der Einwirkung von SiCl_4 auf Silicium das Hexachlorid erhalten wird. — Auch die Brechungsindices der drei Chloride weisen darauf hin, dass diese Körper in verwandtschaftlicher Beziehung zu einander stehen:

Brechungsindex für rothes Licht:



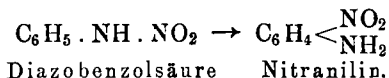
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

367. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses.

[X. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

Unlängst¹⁾ wurde die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Nitrierung aromatischer Basen die Substitution zunächst innerhalb der Seitenkette erfolgt und dass erst weiterhin in Folge umlagernder Wirkung der niemals fehlenden Mineralsäure der Transport des Substituenten in den Kern, die Umlagerung der primär entstehenden »Diazosäure« in nitrierte Basen stattfindet:

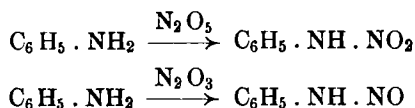


In der That zeigten Versuche, bei welchen Anilin nicht mit Salpetersäure, sondern mit deren Anhydrid behandelt wurde, dass

¹⁾ Diese Berichte 27, 584.

unter diesen Umständen, d. h. bei möglichstem Ausschluss secundärer Vorgänge, Diazobenzolsäure als Nitrirungsproduct erhalten werden kann.

Dieser experimentelle Erfolg legte die Vermuthung nahe, dass auch die bei dem üblichen Nitrosirungsverfahren aus primären aromatischen Basen entstehenden Diazoverbindungen nicht primärer, sondern secundärer Natur sind. Wie die Salpetersäure zunächst Nitramine (Diazosäuren), so könnte die salpetrige Säure zunächst Nitrosamine (Isodiazokörper) erzeugen:

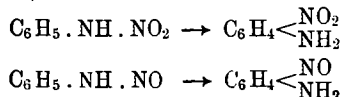


und die Diazokörper wären dann als Umlagerungsproducte primär erzeugter Isodiazoverbindungen¹⁾ aufzufassen.

Der Erfolg einer experimentellen Prüfung dieser Ansicht war von vornherein zweifelhaft, denn die Umlagerung der Isodiazokörper erfolgt auch ohne Beihilfe von Mineralsäuren ausnehmend leicht — erheblich viel leichter als die Umwandlung der Diazosäuren in nitrierte Basen. Der Versuch wurde gleichwohl angestellt und hat ein unerwartet günstiges Resultat gegeben. Bei sämmtlichen 13 aromatischen Basen, welche zur Verwendung kamen:

- | | |
|--|-------------------------|
| 1) Anilin | 5) <i>o</i> -Nitranilin |
| 2) <i>p</i> -Toluidin | 6) <i>m</i> -Nitranilin |
| 3) α -Naphtylamin | 7) <i>p</i> -Nitranilin |
| 4) β -Naphtylamin | 8) <i>p</i> -Bromanilin |
| 9) <i>m</i> -Nitro- <i>p</i> -toluidin, $\overset{1}{\text{CH}_3}, \overset{3}{\text{NO}_2}, \overset{4}{\text{NH}_2}$ (Schmp. 114°) | |
| 10) <i>p</i> -Nitro- <i>o</i> -toluidin, $\overset{1}{\text{CH}_3}, \overset{2}{\text{NH}_2}, \overset{4}{\text{NO}_2}$ (Schmp. 107°) | |
| 11) <i>o</i> -Nitro- <i>p</i> -toluidin, $\overset{1}{\text{CH}_3}, \overset{2}{\text{NO}_2}, \overset{4}{\text{NH}_2}$ (Schmp. 77.5°) | |

¹⁾ Ich versuchte, ob sich nicht die Isodiazoverbindungen ebenso in Nitrobasen umlagern lassen, wie die Nitramine in Nitrobasen:



und leitete getrocknetes Salzsäuregas in eine eisgekühlte Aetherlösung von *p*-Nitroisodiazobenzol. Es fand aber nur Umlagerung in den normalen Diazokörper statt. Dann stellte ich den gleichen Versuch an mit Nitrosoacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{CO CH}_3 \end{array} \right.$, das in Ligroin gelöst wurde, erhielt aber auch hier (neben grossen Mengen Acetanilid) Diazobenzolechlorid.

12) *m*-Nitro-*o*-toluidin, CH_3 , NO_2 , NH_2 (Schmp. 127°)

13) 1.4-Nitronaphtylamin (Schmp. 191°)

konnte mit absoluter Sicherheit constatirt werden, dass sie durch salpetrige Säure direct in Isodiazoverbindungen übergeführt werden.

Selbstverständlich entstanden in allen Fällen gleichzeitig auch die normalen Diazokörper, denn die Umlagerung in diese kann auch bei noch so sorgfältigem Ausschluss von Wasser und Mineralsäure nicht verhindert werden.

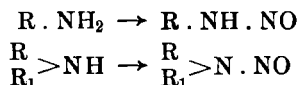
Die Umlagerungsfähigkeit der freien Isodiazoverbindungen ist nach den bisherigen Untersuchungen im Allgemeinen um so geringer, ihre Beständigkeit daher um so grösser, je negativer die Natur der Base ist. So lagern sich beispielsweise die Nitrosamine des paranitriten und parabromirten Anilins und des metanitriten Orthotoluidins (Schmp. 127°) ungleich langsamer in die normalen Diazoverbindungen um als die beiden Isodiazonaphtaline oder gar Isodiazobenzol; daher hatte ich mir auch bei dem mit Anilin selbst angestellten Versuch von vornherein keinen Erfolg versprochen und war aufs Angenehmste überrascht, als der Nachweis des bei der Nitrosirung gebildeten Isodiazobenzols gleichwohl mit aller Schärfe gelang.

Diese Beobachtungen erklären es, dass das Mengenverhältniss der durch die salpetrige Säure erzeugten Diazo- und Isodiazoverbindungen ein sehr wechselndes und in hohem Maasse von der chemischen Natur der Base abhängiges ist. In Uebereinstimmung mit den erwähnten Beobachtungen über die Beständigkeit der Isoformen war bei den stark negativ substituirten Basen die Ausbeute der Isodiazoverbindung eine besonders günstige. Eine Ausnahme bildeten nur Metanitrilanilin und α -Naphtylamin, bei welchen der Uebergang der Iso- in die normale Form ausnehmend leicht zu erfolgen scheint. Die normalen Diazoderivate konnten in diesen Fällen überhaupt nicht vollständig entfernt werden, bevor der Nachweis gleichzeitig entstandener Isoverbindungen geführt wurde: so oft man auch mit Wasser durchschüttelte (s. unten), dasselbe nahm immer wieder sehr geringe Mengen Diazonitrilanilin resp. Diazonaphtylamin auf, und es ist kaum zu bezweifeln, dass dieselben bei jedesmaligem Durchschütteln durch die umlagernde Wirkung des Wassers neu gebildet wurden. Uebrigens wird der Nachweis der Isodiazomodification durch die Anwesenheit so geringer Mengen der Isomeren nicht im mindesten einträchtig¹⁾.

¹⁾ Die Azofärbungen treten dann bei Zusatz von Phenolen (z. B. R-Salz) und Natronlauge in Folge anwesender Diazoverbindung zwar auch direct auf, aber so schwach, dass diese Farbenercheinung verschwindend ist gegen die

Dass in erster Linie die Versuchsanordnung von Einfluss auf das Mengenverhältniss der Isomeren ist, ist selbstverständlich. Je sorgfältiger Wasser, Mineralsäuren und Temperaturerhöhung vermieden werden, um so reichlichere Mengen des primären Productes darf man erwarten. Sogar die absolute Quantität der verwendeten Base ist von Bedeutung: je mehr in Arbeit genommen wird, um so länger dauert die Operation, um so mehr Gelegenheit zur Umlagerung. In Folge dieses Umstandes kann es vorkommen, dass sich die primären Producte bei zu grossem Versuchs-Maassstab der Beobachtung gänzlich entziehen: bei Nitrosirung von 15 g Paranitrilanilin konnte beispielsweise keine Spur Nitroisodiazobenzol erhalten werden, während dasselbe bei Verwendung von 5 g mit aller Schärfe erkennbar war¹⁾.

Aus den im Vorgehenden mitgetheilten Versuchsergebnissen scheint mir hervorzugehen, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf aromatische Basen etwas anders zu deuten ist als bisher; ich bin der Ansicht, dass der Process bei primären und secundären Basen zunächst gleichartig verläuft, nämlich in beiden Fällen unter Bildung der Nitrosamine:



und dass der Unterschied, den wir bei diesen beiden Klassen aromatischer Basen zu beobachten gewohnt sind, erst das Resultat secundär verlaufender Reactionen ist.

Die Einwirkung salpetriger Säure auf p-Nitrilanilin

sei als Beispiel der bei allen oben genannten Basen in wesentlich gleichartiger Weise ausgeführten Versuche genauer beschrieben.

Die salpetrige Säure — aus 3 Molekülen arseniger Säure und 1 Molekül Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.34) entwickelt — wurde, nach

nach dem Ansäuern und Wiederalkalischmachen auftretende. In einzelnen Fällen (z. B. bei *m*-Nitrilanilin und α -Naphthylamin) war auch in der wässrigen Ausschüttlung (das Diazotirungsproduct war also garnicht mit Ammoniak oder Alkali zusammengekommen) die Isoform mit aller Schärfe constatirbar. Die Lösung wurde getheilt; die eine Hälfte direct mit R-Salz und Lauge versetzt, die andere erst nach vorherigem Ansäuern. Erstere kuppelte äusserst schwach, fast garnicht; letztere sehr deutlich. Ueberdies wurde (bei dem sich besonders leicht isomerisirenden *p*-Nitrodiazobenzol) constatirt, dass das benutzte Ammoniak (Procentgehalt 0.0367) im Verlauf einiger Augenblicke, also unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen, nicht merkbar umlagert, was aber bereits nach 5—10 minutenlangem Stehen der Fall ist. Diazotirtes *m*-Nitrilanilin und α -Naphthylamin waren dagegen selbst nach viertelstündiger Einwirkung des erwähnten Ammoniaks nicht erkennbar isomerisirt.

¹⁾ Für die vorliegende Frage ist natürlich die Menge des bei der Nitrosirung entstehenden Isodiazokörpers ohne Bedeutung; es kommt nur auf den Nachweis an, dass derselbe direct entsteht.

dem sie ein mit reichlichen Mengen Arsenik beschicktes, auf 30—40° erwärmtes U-Rohr und dann einige Calciumnitratrockenröhren passirt hatte, bei —20° verdichtet und in sorgfältig getrocknetem Chloroform aufgelöst. Sie wurde stets in Form dieser Lösung abgewogen und zur Einwirkung gebracht.

2 g Paranitranilin, in 60 g einer Mischung gleicher Volumina Essigester und natriumtrockenem Aether befindlich, werden bei —5° unter fleissigem Umschütteln mit 0.56 g »salpetriger Säure« tropfenweise versetzt. Die reichliche Krystallabscheidung — abgesaugt und mit Aether ausgewaschen — löst sich klar in Wasser auf, giebt mit R-Salz und Natronlauge kräftige Azofärbung und bläut angesäuerte Jodkaliumstärkemischung sehr stark. Sie enthält also jedenfalls normales Diazoparanitranilin in Form des Nitrits oder Nitrats. Zugleich aber ist darin Paranitranilin (als Nitrat?) vorhanden, denn die klare Lösung scheidet nach kurzem Stehen gelbe Flocken ab, welche wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, in Form stark glänzender, orangegelber, in den üblichen Solventien auch bei Siedetemperatur schwer löslicher Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 233° (sehr langsam erhitzt: 231°) erscheinen. Dieselben sind identisch mit dem schon bekannten Di-*p*-dinitrodiazoamidobenzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, und durch Einwirkung von Diazoparanitranilin auf Paranitranilin entstanden.

Analyse: Ber. Procente: C 50.17, H 3.14, N 24.56.

Gef. » » 49.57, » 3.40, » 24.73.

Ein zum Vergleich aus (10 g) in Aether gelöstem Paranitranilin und (4.2 g) Amylnitrit dargestelltes Präparat erwies sich identisch mit dem obigen¹⁾. Merkwürdigerweise haben die bisherigen Beobachter das sehr charakteristische Natriumsalz nicht erwähnt, das zur Erkennung selbst sehr geringer Mengen dieser Verbindung geeignet ist. Es scheidet sich beim Erkalten der kochenden, wässrig-alkalischen Lösung in intensiv bronceglänzenden, grünstichig stahlblauen Nadeln ab, welche sich in Alkohol und alkalihaltigem Wasser in der Hitze sehr leicht mit permanganatähnlicher Farbe, in der Kälte aber nur äusserst wenig lösen. Alkalifreies Wasser nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur fast garnicht auf, beim Kochen zerlegt es dieselben in Natriumhydroxyd und die freie Diazoamidoverbindung (Schmp. 233°).

Das ätherische Filtrat wurde so lange (6—8 Mal) mit Eiswasser durchgeschüttelt, bis dasselbe kein diazotirtes *p*-Nitranilin mehr aufnahm, also auf Zusatz von R-Salz und Lauge die violettere Färbung nicht mehr zeigte. Alsdann wurde das im Aether verbleibende Iso-

¹⁾ Diese Diazoamidoverbindung ist im Gegensatz zu den gewöhnlichen (nicht negativ substituirt) so beständig, dass sie mit Eisessig- α naphthylamin nicht kuppelt. Griess giebt den Schmelzpunkt zu niedrig (224.5°) an. Nach Meldola und Streatfield 223°.

p-nitrodiazobenzol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \cdot \text{NO}$, durch sehr verdünntes Ammoniak (vom Procentgehalt 0.0367) extrahirt, welches dasselbe leicht mit gelbbrauner Farbe aufnimmt. Diese Operation wird so oft (3—4 Mal) wiederholt, bis die wässrig-ammoniakalische Schicht die Isodiazoreaction nicht mehr zeigt.

Die ammoniakalischen Auszüge von vier derartigen Versuchen (also aus insgesamt 8 g *p*-Nitranilin) wurden vereinigt, mit 4 g 30 procentiger Natronlauge versetzt und auf dem Dampfbade concentrirt; beim Erkalten krystallisirten die bronzeglänzenden, gelbbraunen Blättchen des Iso-*p*-nitrodiazobenzolnatriums, welche alle für diese Substanz charakteristischen Eigenschaften zeigten. Zur weiteren Identificirung wurde daraus die freie Isodiazoverbindung dargestellt, welche — genau übereinstimmend mit einem auf gewöhnlichem Wege hergestellten Präparat — als hellcitronengelber Krystallbrei ausfiel und bei 54—55° unter Knall, Verspritzen und Rothbraunfärbung verpuffte.

Die von diazotirtem und isodiazotirtem *p*-Nitranilin befreite ätherische Lösung enthält ein Gemenge von *p*-Nitranilin und Di-*p*-dinitrodiazoamidobenzol; letzteres kann leicht in Form des Natriumsalzes von der Base getrennt werden.

Die übrigen Basen wurden in derselben Weise der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt; eine besondere Beschreibung aller dieser Versuche ist daher unnöthig. Auf 1 Molekül Amin kam jedesmal $\frac{1}{2}$ Molekül »salpetriger Säure« (als N_2O_3 berechnet) in Anwendung. Wenn die Löslichkeitsverhältnisse es erlaubten, wurde die Base in reinem Aether gelöst, andernfalls in einem Gemisch gleicher Volumina Essigester und Aether. Ersteres verdient unbedingt den Vorzug, da die Ausschüttlung mit Wasser erheblich schneller von Statten geht und sich daher weniger von der Isodiazoverbindung umlagern kann. Ich habe mich in den meisten Fällen damit begnügt, in dem ammoniakalischen Auszug die Anwesenheit des Nitrosamins, $R.NH.NO$, durch die bekannten Farbreactionen mit Sicherheit festzustellen; die Aufarbeitung der sonst entstehenden Producte war ohne Interesse.

Hrn. Dr. Meimberg danke ich für seine vortreffliche Unterstützung.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des Polytechnicums.