

Schwefelsäure und seinen Siedepunkt erkannt wurde. — Weitaus der grösste Theil des Dihydrokörpers wird schon in der Kälte in nicht näher untersuchter Weise völlig gespalten.

In ganz ähnlicher Weise wirkt Bichromat oder Chromsäure in Eisessiglösung ein. Auch hier konnte zwar eine Oxydation des Dihydrokörpers zum *s*-Chlorxyloil beobachtet werden, doch blieben die Mengen desselben stets nur verschwindend klein, auch nachdem die Versuchsbedingungen verschiedentlich abgeändert wurden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

421. E. Knoevenagel: Zur Darstellung trockner Diazosalze.

(Eingegangen am 14. August.)

Vor längerer Zeit theilte ich an diesem Orte¹⁾ eine Methode zur Darstellung trockner Diazosalze mit, bei der die Diazotirung aromatischer Amine mit Hülfe von käuflichem Amylnitrit in alkoholischer Lösung vorgenommen wurde. Schon früher dehnte ich das Verfahren gemeinschaftlich mit E. Schade auf die verschiedensten Salze aromatischer Amine aus. Hr. Schade wurde indessen damals verhindert, die Versuche zum gewünschten Abschluss zu bringen. Kurz darauf, als ich eben begonnen hatte, die Arbeit mit einem anderen Herrn fortzusetzen, ereignete sich eine unfreiwillige, äusserst heftige Explosion von etwa 30 g frisch dargestelltem Diazobenzolchlorid, welche glücklicherweise zwar keinen Unfall zur Folge hatte, die mich aber bestimmte, von der Fortsetzung der Versuche gemeinschaftlich mit anderen ganz Abstand zu nehmen²⁾. Da ich selbst in Folge anderer Arbeiten bisher nicht dazu gekommen bin, die Versuche zu vervollständigen, so will ich nicht länger zögern, die damals gewonnenen, zum Theil freilich lückenhaften und noch unsicheren Resultate zu veröffentlichen, um so mehr nicht, als inzwischen von verschiedenen Seiten Anfragen nach der Darstellung einiger früher nicht beschriebener fester Diazosalze an mich ergingen.

Vielleicht ist die Methode auch für die Fragen nach der Stereoisomerie der Diazoverbindungen von Bedeutung, über die neuerdings insbesondere von Bamberger und von Hantzsch Arbeiten in Angriff genommen sind.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2994.

²⁾ Die Warnung, welche E. Bamberger (diese Berichte 28, 538) bezüglich des Arbeitens mit *p*-Nitrodiazobenzolnitrat ausspricht, thut man gut beim Arbeiten mit festen Diazosalzen stets zu beachten. Auch ich habe verschiedentlich Gelegenheit gehabt, die Unberechenbarkeit der Explosivität vieler Diazosalze kennen zu lernen.

Auch ich richtete damals schon bei der Gewinnung der festen Diazosalze mein Augenmerk auf Stereoisomerien, deren Bestehen eine bedeutsame Stütze für die Hantzsch-Werner'sche Theorie der Stereochemie bei Stickstoffverbindungen abgeben musste.

Vereinzelte Beobachtungen, die ich gelegentlich der Darstellung gewisser Diazosalze machte: wie weiter unten angegebene Differenzen beim Schmelzpunkt des *p*-Diazophenetolchlorides, auch des *p*-Diazobenzolsulfats, und vor allen Dingen auffällige Abweichungen in der Löslichkeit verschiedener Präparate des *p*-Diazotoluolchlorides und anderer Diazochloride in Chloroform lassen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen, dass man beim näheren Studium der Eigenschaften fester Diazosalze auf Isomerieerscheinungen stossen wird.

Auf diese flüchtigen Beobachtungen wollte ich bei dieser Gelegenheit kurz hinweisen, kann das bei ihrer Unvollständigkeit selbstredend aber nur unter allem Vorbehalt. Diesen Hinweis ganz zu unterlassen, schien mir bei der so vielfach ventilirten Frage nach der Stereoisomerie der Diazoverbindungen nicht gerathen.

Diazosulfate.

Diazobenzolsulfat.

Den früheren Angaben zur Darstellung des Diazobenzolsulfats ist hinzuzufügen, dass man auf 15 g Anilin und 140 g Alkohol anstatt 20 g zweckmässig 30 g concentrirte Schwefelsäure anwendet. Die Lösung scheidet alsdann beim Erkalten kein schwefelsaures Anilin ab, wie das unter den früheren Bedingungen doch manchmal der Fall war. Ganz sicher vermeidet man die lästige Abscheidung von Anilinsalz aber, wenn man überdies nicht auf Zimmertemperatur erkalten lässt, sondern das Amylnitrit (20 g) hinzufügt, sobald die Flüssigkeit auf ca. 30° abgekühlt ist. Man muss dann nur dafür sorgen, dass die Temperatur während der Diazotirung nicht über 35° steigt, da sonst theilweise Zersetzung unter Stickstoffentwicklung stattfindet. Nach dem Zusatz des Amylnitrits thut man daher gut, unter zeitweisem Umrühren die Temperatur — je nach Bedarf durch Kühlen mit Brunnen- oder Eiswasser — zu reguliren. Im übrigen verfährt man wie früher angegeben wurde.

Auch eines Versuches zur Darstellung von Diphenyl aus Diazobenzolsulfat, der noch nach verschiedenen Richtungen verbesserungsfähig zu sein scheint, möchte ich hier kurz Erwähnung thun:

Löst man Diazobenzolsulfat in möglichst wenig Essigsäureanhydrid und versetzt in der Kälte mit Kupferpulver, so tritt Stickstoffentwicklung ein und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Diphenyl. In einem vorläufigen Versuche wurden ca. 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Diphenyl er-

halten, welches sich bekanntlich oft bei der Zersetzung des Diazobenzolsulfates — wenn auch stets in kleinerer Menge (4–22 pCt.)¹⁾ — bildet.

p-Diazotoluolsulfat.

15 g *p*-Toluidin löst man in 180 g Alkohol (95 pCt.), fügt 30 g concentrirte Schwefelsäure vorsichtig hinzu, lässt auf ca. 30° erkalten und versetzt auf einmal mit 20 g Amylnitrit, Die Temperatur steigt nur sehr langsam, so dass Kühlen des Gefässes mit Brunnenwasser genügt; und selbst dieses kann unterbleiben, da die entstehende Diazoverbindung auch bei höherer Temperatur noch verhältnissmässig beständig ist. Nach einiger Zeit krystallisirt das Diazosalz in seidenglänzenden, weissen Blättchen. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach längerem Stehenlassen manchmal noch ein Theil des Salzes in Nadeln ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Nitrobenzol ist das *p*-Diazotoluolsulfat unlöslich. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich; in gewöhnlichem Alkohol löst es sich in der Wärme gut und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus. Besonders gut — oft in centimeterlangen Nadeln — krystallisirt es aus warmem, mässig verdünnten Alkohol. In Eisessig löst es sich in der Kälte wenig, besser in der Wärme. In Wasser ist es sehr leicht löslich; es zerfliesst aber nicht an der Luft, hält sich vielmehr längere Zeit ausgezeichnet und bleibt, wenn es rein ist, fast ganz weiss.

Beim Erhitzen verpufft es schwach unter Hinterlassung eines öligen Rückstandes. Durch Schlag wird es nur sehr schwer zur Explosion gebracht; zuweilen wurde durch sehr heftigen Schlag die Verpuffung an einer Stelle herbeigeführt, ohne dass sie sich durch die ganze Masse fortgepflanzt hätte.

Die Stickstoffbestimmung des Diazosalzes wurde durch Kochen in stark saurer wässriger Lösung im Kohlensäurestrom und Auffangen des dabei frei werdenden Stickstoffs über Kalilauge ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.96.
Gef. » » 13.07.

Löst man das *p*-Diazotoluolsulfat in Eisessig und trägt unter guter Kühlung Kupferpulver oder Kupferchlorür ein, so scheidet sich — nur von geringer Stickstoffentwicklung begleitet — ein schön goldgelbes Kupferdoppelsalz der Diazoverbindung ab.

o-Diazotoluolsulfat.

15 g *o*-Toluidin werden in 150 g absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig 30 g concentrirter Schwefelsäure hinzugegeben. Man lässt

¹⁾ Diese Berichte 23, 1226.

auf Zimmertemperatur erkalten und giebt unter Kühlung 20 g Amylnitrit hinzu.

Auf Zusatz von Aether krystallisirt das Diazosalz in guter Ausbeute in sehr feinen weissen, seidenglänzende Nadeln. Es zerfliesst im Gegensatz zum *p*-Diazotoluolsulfat sehr schnell an der Luft, färbt sich sehr bald dunkel und zersetzt sich schnell unter Stickstoffabgabe, selbst wenn man es in trockner Luft aufbewahrt.

Es ist unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Aceton, Benzol, Nitrobenzol. Es löst sich in Methylalkohol und etwas schwerer auch in Aethylalkohol; in Eisessig ist es leicht löslich. Aus Methylalkohol krystallisirt es bei vorsichtigem Abdunsten unter gelindem Erwärmen; ebenso kann man es aus Eisessig krystallisirt erhalten. Das aus Eisessig umkrystallisirte Salz wurde analysirt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.96.

Gef. » » 12.79.

Wenn das Salz erhitzt wird, verpufft es, ohne vorher zu schmelzen, viel heftiger als das *p*-Sulfat; durch Schlag kann es zur Explosion gebracht werden.

p-Diazoanisolsulfat.

2 g *p*-Anisidin werden in 50 g absolutem Alkohol gelöst, mit 5 g concentrirter Schwefelsäure vorsichtig versetzt und 3 g Amylnitrit bei ca. 30° hinzugegeben. Die Ausbeute an *p*-Diazoanisolsulfat ist fast quantitativ.

Das Salz bildet kleine seidenglänzende weisse Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. In Alkohol, besonders in Methylalkohol, ist es in gelinder Wärme löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen beim Erkalten. Es ist leicht löslich in Eisessig, dagegen unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Aceton, Benzol und Nitrobenzol.

Beim Aufbewahren an Luft und Licht färbt es sich allmählich dunkel. In wässriger Lösung ist es ziemlich beständig. Es entwickelt beim Kochen der Lösung kaum $\frac{1}{3}$ seines Stickstoffs. Die Stickstoffbestimmung wurde daher nach der Dumas'schen Methode ausgeführt:

Analyse: Ber. Procente: N 12.07.

Gef. » » 11.52.

Beim Erhitzen färbt es sich gegen 100° roth und zeigt in verschiedenen Proben einen zwischen 115° und 126° schwankenden Schmelzpunkt; wenig oberhalb des Schmelzpunktes tritt Verpuffung ein.

p-Diazophenetolsulfat.

5 g *p*-Phenetidin werden in 35 g absolutem Alkohol gelöst, 5 g concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt und mit 4 g Amylnitrit bei ca. 20° diazotirt. Das *p*-Diazophenetolsulfat krystallisirt in fast

quantitativer Ausbeute in feinen kleinen Nadeln heraus, die aus mässig warmem Methylalkohol umkrystallisirt werden können.

Sie sind unlöslich in den gleichen Flüssigkeiten wie die oben beschriebenen Diazokörper; nur wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Eisessig und leicht löslich in Wasser.

In wässriger Lösung zersetzen sie sich zum Unterschiede von dem entsprechenden Körper der Anisolreihe leicht unter Stickstoffentwicklung, besonders beim Erwärmen, so dass eine Stickstoffbestimmung durch Kochen in wässriger Lösung im Kohlensäurestrom ausgeführt werden konnte. Das zur Analyse verwandte Salz war aus warmem Methylalkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.38.

Gef. » » 11.39.

Das trockne Salz hält sich an der Luft gut, ohne zu zerfliessen, und ist im Gegensatz zu seiner wässrigen Lösung auch gegen Temperaturerhöhung sehr beständig. Erst bei 120° färbt es sich roth und bei ca. 140° tritt Schmelzen und zugleich Zersetzung ein.

β-Diazonaphtalinsulfat.

2 g β-Naphtylamin werden in 60 g absolutem Alkohol gelöst und 35 g concentrirter Schwefelsäure hinzugegeben. In das Gemisch trägt man bei 30° allmählich 2.5 g Amylnitrit, wobei die Temperatur bis 35° steigt, ohne dass Zersetzung eintritt. Auf Zusatz von Aether fällt das Salz in kleinen weissen Blättchen. Durch nochmaliges Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Aether erhält man es in völlig weissen Krystallen, die beim Erhitzen verpuffen, durch Schlag aber nur schwer zur Explosion gebracht werden können.

Beim Kochen in angesäuerter wässriger Lösung wird das Salz leicht zersetzt unter Stickstoffentwicklung.

Analyse: Ber. Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.27.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig dagegen unlöslich wie die früher beschriebenen Salze.

α-Diazonaphtalinsulfat.

2 g α-Naphtylamin werden in 16 g absolutem Alkohol gelöst, mit 3 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und unter Eiskühlung 3 g Amylnitrit hinzugegeben. Man lässt ca. 20 Minuten stehen, erwärmt dann auf 25°, filtrirt, kühlt das Filtrat und versetzt mit dem 3—4fachen Volumen Aether.

Es krystallisiren kleine, wenig braun gefärbte Nadeln des Diazosalzes, das durch Schlag nur schwer explodirt und beim Erhitzen verpufft, ohne vorher zu schmelzen. Es ist in absolutem Alkohol und in Aceton löslich und wird aus seinen Lösungen durch Aether in

kleinen weissen Krystallen gefällt; leichter löslich ist es in Methylalkohol und sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig. Unlöslichkeit wie bei den anderen Salzen.

Diazochloride.

Diazobenzolchlorid.

Dieses schon früher ¹⁾ beschriebene Salz erhält man am besten auf folgende Weise: 5 g Anilin löst man in 40 g absolutem Alkohol, leitet in das Gemenge trocknes Salzsäuregas bis zur deutlich sauren Reaction und fügt nach dem Abkühlen auf + 5° 8 g Amylnitrit hinzu. Die sonstige Verarbeitung ist genau so, wie früher angegeben wurde.

Das früher dargestellte Salz zeigte beim Erhitzen schwache Verpuffung und konnte durch Schlag nur schwer zur Explosion gebracht werden. Später erhielt ich zum Unterschiede hiervon mehrfach Producte, welche beim Erhitzen unter starker Detonation und besonders heftig durch Schlag explodirten. Das seiner Zeit erhaltene, weniger explosive Salz wurde von mir analysirt und kann der Analyse nach nur geringe Mengen von Verunreinigungen enthalten haben.

Das Diazobenzolchlorid ist in absolutem Alkohol und in Aceton löslich; aus den Lösungen wird es durch Aether in krystallinischer Form gefällt. In Eisessig löst es sich schon in der Kälte leicht. In Aether, Chloroform, Ligroin und Benzol ist es unlöslich.

p-Diazotoluolchlorid.

Das *p*-Diazotoluolchlorid ist zum Unterschiede vom Diazobenzolchlorid sehr leicht löslich in Alkohol, sogar viel leichter löslich als das zugehörige *p*-Toluidinchlorhydrat. Zu seiner Darstellung — und analog bei vielen anderen Chloriden — muss man daher anders verfahren:

Man löst 10 g *p*-Toluidin in 15 g absolutem Alkohol und leitet unter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein. Es entsteht ein dicker Krystallbrei von salzsaurem *p*-Toluidin, den man im Alkohol-durchtränkten Zustande direct in ein mit Eis und Kochsalz gekühltes Gemenge von 12 g Amylnitrit und 10 g absolutem Alkohol allmählich einträgt. Dabei löst sich das Chlorhydrat des Amins in dem Maasse, in welchem es in das in Alkohol äusserst leicht lösliche Diazochlorid übergeht.

Wenn Alles in Lösung gegangen ist, lässt man noch wenige Minuten stehen und fällt das Diazosalz alsdann durch Zusatz von circa 30 ccm (am besten wasserfreiem) Aether. Man erhält es meist als Oel, welches bald in schönen, beinahe farblosen Nadeln krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden rasch abgesaugt, mit Aether gewaschen und — da das Salz äusserst hygroskopisch ist — am besten

¹⁾ Diese Berichte 23, 2994.

sofort weiter verarbeitet, oder aber in kleinen Mengen im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Bei der oft wiederholten Darstellung dieses Diazosalzes beobachtete ich, dass es manchmal nicht gelingen wollte, das Oel fest zu erhalten. Die Ursache dieser Erscheinung glaubte ich anfangs auf geringe Mengen Wasser zurückführen zu müssen, welche das Oel am Erstarren verhindert. Mit dieser Annahme sind aber die Löslichkeitserscheinungen des *p*-Diazotoluolchlorides schlecht in Einklang zu bringen: Die ölige Form des Diazochlorides ist in Chloroform äusserst leicht löslich (in der Kälte mehr als in der Wärme), während das feste Salz sich viel weniger reichlich (und in der Wärme mehr als in der Kälte) in Chloroform löst.

Das krystallinische *p*-Diazotoluolchlorid ist in Aether, Ligroin, Benzol und Nitrobenzol unlöslich, in Eisessig löslich; in Methylalkohol ist es leicht löslich und kann daraus durch vorsichtiges Abdampfen in flachen Schalen wiedergewonnen werden.

Das trockne Salz verpufft beim Erhitzen weniger heftig und ist in Lösung gegen Temperaturerhöhung viel beständiger als das Diazobenzolchlorid.

Die Analyse wurde durch Kochen der Substanz in saurer wässriger Lösung im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Analyse: Ber. Procente: N 18.05.
Gef. » » 17.45.

Löst man das ölförmige *p*-Diazotoluolchlorid in Chloroform und trägt in die eiskalte Lösung Kupferpulver in ganz kleinen Portionen ein, so erhält man verschiedene Kupferdoppelverbindungen der Diazosalze¹⁾. Zunächst scheidet sich ein Salz ab, das in Chloroform unlöslich ist und sich in Alkohol unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines zweiten Kupfersalzes auflöst; aus der alkoholischen Lösung des ersten Salzes fällt dieses zweite Salz auf Zusatz von Aether in prachtvollen goldglänzenden Blättchen aus. Dasselbe Salz scheint sich auch zu bilden, wenn man mehr Kupferpulver in die Diazolösung einträgt und längere Zeit damit in Berührung lässt. In den Mutterlaugen wurde schliesslich noch ein drittes Kupferdoppelsalz beobachtet, welches erst auf Zusatz von viel Aether ausfiel. Eine dem Aussehen nach ähnliche Reihe von Salzen bildet sich, wenn man anstatt Kupferpulver Kupferchlorür in die Chloroformlösung unter denselben Bedingungen einträgt.

Solche Salze spielen wahrscheinlich bei der Sandmeyer'schen Reaction eine Rolle und beanspruchen daher unser Interesse. Ihrer genaueren Untersuchung stellen sich freilich manche Schwierigkeiten entgegen: Sie sind schwer rein zu gewinnen und können nicht direct

¹⁾ Diese Berichte 23, 2998.

durch Glühen der Substanz im Porzellantiegel analysirt werden, da sie, selbst bei ganz vorsichtigen Versuchen, zum Schluss doch noch verpuffen, wobei stets ein Theil der Substanz zum Tiegel herausgeschleudert wird. Man wird sich daher entschliessen müssen, sie auf nassem Wege zu analysiren ¹⁾.

o-Diazotoluolchlorid.

Dieses Salz ist äusserst zersetzlich und noch viel hygroskopischer als das *p*-Chlorid. Man erhält es nur, wenn man mit ganz trockenem Alkohol und Aether arbeitet, und wenn man mit einer guten Kältemischung dauernd kühlt. Seinen explosiven Eigenschaften nach ist es nicht rathsam, grössere Mengen desselben auf einmal darzustellen.

Zur Darstellung wurde 1 g *o*-Toluidin mit 2 g absolutem Alkohol gemischt und unter Kühlung Salzsäuregas bis zur sauren Reaction eingeleitet. Der entstehende Krystallbrei von salzsaurem *o*-Toluidin wird mit Eis und Kochsalz gut gekühlt und allmählich in ein ebenso gekühltes Gemisch von 1½ g Amylnitrit und 1½ g absolutem Alkohol eingetragen. Die Darstellung erfolgt am besten zwischen - 6° und + 4°. Ist die Temperatur niedriger, so wird das Toluidinsalz schwer diazotirt (es bleibt ungelöst), während bei höherer Temperatur schon Zersetzung der gebildeten Diazoverbindung stattfindet. Man giebt am besten die letzten Reste Aminsaltz — die nur schwer in Lösung zu bringen sind, ohne dass man Verluste durch Zersetzung erleidet — verloren, indem man absitzen lässt und die klare Lösung in ein anderes Gefäss übergiesst. Versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen gekühlten, wasserfreien Aethers, so krystallisirt das *o*-Diazotoluolchlorid in weissen, glänzenden derben Säulen. Die Krystalle werden abgesaugt mit wenig absolutem Aether-Alkohol (5 : 1) und dann mit wasserfreiem Aether gewaschen und in kleinen Mengen in den Vacuumexsiccator gebracht. Sie halten sich selbst in trockner Luft im Dunkeln nur kurze Zeit; bald erfolgt ein Farbenschlag durch Citronengelb in Rothbraun und schliesslich wird ein grosser Theil der Substanz unter Zersetzung im Exsiccator umhergeschleudert, ohne dass bei den kleinen Mengen eine Explosion eingetreten wäre. Beim Oeffnen des Exsiccators bemerkt man starke Nebel von Salzsäuregas.

Da die Substanz im feuchten Zustande äusserst leicht Stickstoff entwickelt, wurde bei der Analyse sorgfältig darauf geachtet, dass sie zunächst in einen völlig trocknen gekühlten Kolben hineingewogen wurde; dann wurde angesäuertes Eiswasser hinzugegeben und der Kolben nun, während die Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde, in eine Kältemischung gestellt, so dass die Kohlensäure über eine Eisschicht strich. Erst nachdem die Luft völlig durch Kohlensäure verdrängt war, wurde zur Entwicklung des Diazostickstoffs erhitzt.

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 28, 1752.

Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln wurde in drei Analysen der theoretisch vorhandene Stickstoffgehalt nicht erreicht.

Analyse: Ber. Procente: N 18.12.

Gef. » » 15.66, 15.64, 15.44.

Das Salz ist in Chloroform löslich, jedoch nicht so gut wie das *p*-Diazotoluolchlorid. Es löst sich in wasserfreiem Eisessig und wird daraus durch wasserfreien Aether gefällt. Ebenso ist es in Aceton löslich. Wenn es erhitzt wird, verpufft es schwach unter vorherigem Schmelzen.

Wird bei der Darstellung die Flüssigkeit, bevor das Salz auskrystallisirt, aus der Kältemischung genommen, so erfolgt zuweilen, noch ehe sie Zimmertemperatur angenommen hat, Explosion: Die Flüssigkeit wird aus dem Gefäss geschleudert und eine starke Rauchwolke erhebt sich.

p-Diazoanisolchlorid.

3 g *p*-Anisidin werden in 10 g abs. Alkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas bis zur stark sauren Reaction eingeleitet. Der entstandene Krystallbrei wird unter guter Kühlung in 5 g Amylnitrit eingetragen. Auf Zusatz von wasserfreiem Aether erhält man nur selten direct Krystalle, sondern meist ein Oel, welches erst nach längerem Verweilen im Vacuumexsiccator zu Krystallen erstarrt.

Das Oel, und weniger leicht auch die krystallinische Diazoverbindung, ist löslich in Chloroform. Die Krystalle sind sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und unlöslich in Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und Nitrobenzol. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und verpufft wenige Grade über dem Schmelzpunkt.

p-Diazophenetolchlorid.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 2 g *p*-Phenetidin in circa 6 g abs. Alkohol, leitet Salzsäuregas bis zur sauren Reaction ein und giebt unter starker Kühlung 2.5 g Amylnitrit hinzu. Auf Zusatz von Aether fällt — selbst wenn stark gekühlt wird — nur selten ein krystallinischer Körper aus, sondern meistens ein Oel, das beim Einstellen in den Vacuumexsiccator vollständig erstarrt. Das trockne Salz zerfliesst an feuchter Luft äusserst leicht. Durch Schlag ist es nur sehr schwer zur Explosion zu bringen. Wenn man es erhitzt, so schmilzt es zunächst gegen 78° (manchmal auch niedriger bei 70°) und verpufft bei etwa 90°.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, löslich in Aceton und Chloroform und unlöslich in Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol.

β-Diazonaphtalinchlorid.

2 g *β*-Naphthylamin werden in ca. 8 g abs. Alkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur stark sauren Reaction eingeleitet. In den erhaltenen Salzbrei trägt man unter guter Kühlung allmählich 2.5 g Amylnitrit ein. Dabei findet Auflösung statt. Auf Zusatz des vierfachen Volumens Aether scheiden sich kleine gelbe Nadelchen des Diazosalzes aus.

Beim Aufbewahren an feuchter Luft färbt es sich rothbraun und zersetzt sich dabei theilweise, wie Ausblühungen von kleinen *β*-Naphtholkryställchen schliessen lassen; in trockner Luft ist es länger haltbar.

Beim Erhitzen verpufft das Salz lebhaft und explodirt durch Schlag. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Kochen damit entwickelt es Stickstoff und giebt *β*-Naphthol. In Aceton, Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig ist es leicht löslich, in Chloroform nur wenig löslich. Unlöslich ist es in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Nitrobenzol.

α-Diazonaphtalinchlorid.

2 g *α*-Naphthylamin werden in 20 g abs. Alkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur sauren Reaction eingeleitet. Alsdann werden unter Kühlung mit Kältemischung 2.5 g Amylnitrit hinzugefügt, wobei Steigen der Temperatur stattfindet. Man lässt die Temperatur bis ca. 20° steigen und filtrirt. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Aether kleine orangefarbene Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Eisessig und Methylalkohol, schwerer löslich in Aethylalkohol und Aceton, etwas löslich in Chloroform und unlöslich in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol. Beim Erhitzen verpufft es unter Hinterlassung eines harzigen, dunklen Rückstandes.

*Diazonitrate.**p*-Diazotoluolnitrat.

Eine gesättigte alkoholische Lösung von *p*-Toluidinnitrat wird mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure angesäuert und, unter Kühlung mit Brunnenwasser, Amylnitrit hinzugefügt. Von selbst tritt keine Abscheidung des in Alkohol leicht löslichen Diazosalzes ein. Erst auf Zusatz des gleichen Volumens Aether scheidet es sich als bald erstarrendes Oel ab. Die Krystalle sind nicht so explosiv wie das Diazobenzolnitrat.

Das Salz löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, ist löslich in Eisessig und Aceton und schwer löslich in Chloroform.

o-Diazotoluolnitrat.

4 g *o*-Toluidinnitrat wurden in 35 g abs. Alkohol gelöst, mit conc. Salpetersäure angesäuert und 4 g Amylnitrit hinzugegeben. Man erhält die Temperatur kurze Zeit auf 25°. Kühlt man alsdann ab, so krystallisirt das Diazosalz direct oder auf Zusatz von Aether in langen weissen Nadeln.

Im trocknen Zustande explodirt es beim Erhitzen oder durch Schlag meist überaus heftig unter starker Detonation. Trotz seiner Explosivität ist das Salz luftbeständiger als das entsprechende Chlorid. Es lässt sich mehrere Tage fast unverändert aufbewahren und zerfließt an der Luft nicht.

In Methyl- und Aethylalkohol ist es sehr leicht löslich und wird aus den Lösungen durch Aether in guten Krystallen erhalten. Auch in Eisessig ist das Salz leicht löslich und kann daraus durch Aether in Krystallen gefällt werden. In Chloroform und Benzol ist es unlöslich.

p-Diazoanisolnitrat.

2 g *p*-Anisidinnitrat werden in 10 g abs. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 3 g Amylnitrit in saurer Lösung diazotirt. Auf Zusatz von Aether scheidet sich ein Oel ab, aus dem nach längerem Stehen Krystalle anschiessen. Leichter erhält man die Krystalle, wenn man das Oel abhebt, nochmals in wenig abs. Alkohol löst und mit Aether versetzt. Es fallen alsdann weisse seidenglänzende Blättchen heraus, welche ausserordentlich stark explodiren.

Die Krystalle sind leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, löslich in Aceton und unlöslich in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

 β -Diazonaphtalinnitrat.

2 g frisch bereitetes β -Naphtylaminnitrat werden in ca. 20 g abs. Alkohol suspendirt und unter Kühlung mit 2.5 g Amylnitrit versetzt. Man lässt 20—30 Minuten in der Kälte stehen, bringt dann auf ungefähr 20° und filtrirt. Aus dem Filtrat werden durch das fünffache Volumen Aether feine weisse Nadeln gefällt, die durch Umkrystallisiren (am besten aus Eisessig oder Methylalkohol) rein erhalten werden.

Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser, Eisessig, Aceton und Methylalkohol, weniger löslich in Aethylalkohol und unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Benzol und Nitrobenzol. Beim Erhitzen und durch Schlag explodiren sie unter lauter Detonation.

 α -Diazonaphtalinnitrat.

Die Darstellung des α -Diazonaphtalinnitrats geschieht fast genau so wie beim entsprechenden β -Salz, nur hat man zu beachten, dass

die Löslichkeit des α -Salzes in Aethylalkohol reichlich doppelt so gross ist wie beim β -Salz.

Das Diazosalz ist leicht löslich in Wasser, Eisessig, Methylalkohol und Aceton, löslich in Alkohol und Chloroform und unlöslich in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Beim Erhitzen durch Schlag und durch Reibung explodirt es unter starker Detonation.

An der Luft bräunt es sich rasch, ohne zu zerfliessen; rein weisse Krystalle sind nur schwer durch wiederholtes Umkrystallisiren zu erhalten.

Diazooxalate.

Diazobenzoloxalat.

Ungefähr 2 g entwässerte Oxalsäure werden in ca. 5 ccm abs. Alkohol gelöst, 1 g Anilin hinzugegeben und der entstandene Krystallbrei mit 2 g Amylnitrit unter Eiskühlung versetzt. Filtrirt man nach 15—20 Minuten ab, so fällt auf Zusatz von Aether ein Oel aus, das beim Kühlen mit Eiswasser sehr bald zu feinen, weissen Nadeln erstarrt. Der Körper verpufft beim Erhitzen lebhaft ohne vorher zu schmelzen und explodirt durch Schlag. Er ist an der Luft zerfliesslich und zersetzt sich, selbst beim Aufbewahren in trockner Luft, schon nach kurzer Zeit.

Das Salz ist löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, noch leichter löslich in Methylalkohol, aus dem es durch Zusatz von Aether in schönen weissen Nadeln wieder herauskommt. Seine wässrige Lösung giebt mit Chlorcalcium einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

p-Diazotoluoloxalat.

Die Lösung von 1 g *p*-Toluidin in 3 g abs. Alkohol wird in eine Lösung von 4 g Oxalsäure in 10 g abs. Alkohol unter Umrühren eingegossen. Es entsteht ein feiner körniger Brei von *p*-Toluidinoxalat, den man mit 2 g Amylnitrit vorsichtig auf 40° erwärmt und circa 20 Minuten auf dieser Temperatur erhält. Filtrirt man alsdann ab und versetzt das Filtrat mit Aether, so krystallisiren feine weisse Nadeln des Diazooxalats aus.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und giebt in wässriger Lösung Niederschläge mit salpetersaurem Silber, mit essigsäurem Blei und mit Chlorcalcium. In Alkohol ist es löslich, leichter löst es sich in Methylalkohol. Ebenso ist es leicht löslich in Eisessig, etwas löslich in Aceton, dagegen unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol.

p-Diazoanisoloxalat.

2 g *p*-Anisidin werden in 10 g abs. Alkohol gelöst und mit 4 g entwässelter Oxalsäure in 10 g abs. Alkohol unter Umrühren zu-

sammengegeben. Den auf ca 20° abgekühlten Krystallbrei versetzt man mit 3 g Amylnitrit und lässt damit 20—30 Minuten bei 20° stehen. Alsdann filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit dem vierfachen Volumen Aether. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, aus dem unter Eiskühlung schöne weisse Krystallnadeln anschiessen.

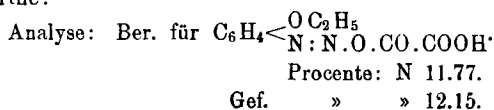
Das Salz ist unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol, löslich dagegen in Alkohol und Eisessig, aus deren in geringer Wärme gesättigten Lösungen es in langen seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. In Wasser ist das Salz ausserordentlich leicht löslich, wird aber in wässriger Lösung durch Kochen nur langsam zersetzt. Durch Schlag wird es nur schwer zur Explosion gebracht. Beim Erhitzen über kleiner Flamme verpufft es unter Entwicklung rothvioletter Dämpfe.

Mit salpetersaurem Silber, mit Bleiacetat und mit Chlorcalcium giebt es in wässriger Lösung Niederschläge.

p-Diazophenetoloxalat.

4 g entwässerte Oxalsäure werden in 20 g abs. Alkohol gelöst und mit 3 g Amylnitrit versetzt. Das Gemisch wird gut gekühlt und 2 g *p*-Phenetidin gelöst in 15 g abs. Alkohol allmählich unter Umrühren hinzugegeben. Alsdann lässt man bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen, bringt die Temperatur zum Schluss auf ca. 30° und filtrirt ab. Aus dem Filtrat krystallisiren nach Zusatz des dreifachen Volumens Aether feine weisse Krystallnadelchen des Diazosalzes. Es ist in Wasser leicht löslich und kann durch Kochen der wässrigen Lösung nur unvollständig zersetzt werden.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode gab folgende Werthe:



Es verpufft beim Erhitzen unter Bildung eines rothvioletten Rauches und explodirt durch Schlag nur sehr schwer. Es ist löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroïn, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.