

Schon bei den ersten Versuchen erhielten wir etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an *p*-Nitrophenol.

Die Nebenproducte der Reaction haben wir noch nicht untersucht. Das Studium des Nitromalonsäurealdehyds werden wir in nächster Zeit in anderen Richtungen fortsetzen.

Harvard University, 5. October 1895.

515. Johannes Thiele: Ueber Phenylazo-carbonamid und -carbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eigegangen am 18. October.)

Im letzten Hefte der Berichte¹⁾ theilt O. Widman Beobachtungen über die in der Ueberschrift genannten Körper mit, gleichzeitig beschreiben auch Hantzsch und Schultze²⁾ einige Derivate derselben. Durch später im Zusammenhange zu publicirende Versuche bin ich ebenfalls auf das Studium des Phenylazocarbonamids geführt worden, und kann die Beobachtungen von Widman in einigen Punkten ergänzen.

Phenylazocarbonamid. Die Oxydation des Phenylsemicarbazids geschieht am besten in neutraler Lösung. 20 g Semicarbazid in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, werden auf Eis gegossen. Darauf setzt man 30 g Magnesiumsulfat zu und lässt bei etwa 20° C. so lange gesättigte Permanganatlösung zulaufen, als dieselbe noch verbraucht wird. Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt. Das ausgeschiedene Superoxyd und die Magnesia werden mit Schwefligsäure in Lösung gebracht. Das ungelöst zurückbleibende Phenylazocarbonamid bildet ein orangegelbes Pulver vom Schmp. 84°, der durch Umkrystallisiren aus organischen Lösungsmitteln, oder Liegen an der Luft auf 114° steigt.

Der bei 84° schmelzende Körper enthält Krystallwasser und zwar scheinen es 2 Mol. zu sein, doch ist eine genaue Bestimmung wegen des ausserordentlich raschen Verwitterns nicht ausführbar;

(gef. 17.1 pCt., ber. 19.9 für $C_6H_5 \cdot N : NCONH_2 + 2 H_2O$).

Selbst beim Krystallisiren aus Wasser geht das Krystallwasser häufig fort und der Körper schmilzt dann sofort bei 114°. Die sonstigen Eigenschaften des Körpers fand ich übereinstimmend mit Widman.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1925. ²⁾ l. c. 2073.

Analyse. (Präp. vom Schmp. 114°).

Ber. für $C_6H_5N:N.CONH_2$.

Procente: C 56.38, H 4.70, N 28.19.

Gef. » » 56.37, » 4.82, » 28.26.

Kaliumverbindung. Ein Wasserstoffatom im Phenylazocarbonamid ist durch Kalium ersetzbar. Man erhält die Kaliumverbindung in Form dunkelrother glänzender Blättchen, wenn man eine Acetonlösung des Azoamids mit methylalkoholischem Kali versetzt. Der geringste Ueberschuss Alkali löst die Fällung wieder auf.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N:N.CONHK$.

Procente: N 22.46, K 20.85.

Gef. » » 22.63, » 20.67.

Die Verbindung ist unlöslich in Aceton, Benzol, Aether, leicht löslich in Alkohol, Wasser zersetzt sie und es hinterbleibt niedrigschmelzendes Krystallwasser haltendes Azoamid. Zersetzungspunkt 103—104° unter Verpuffung.

Phenylazocarbonensaures Kalium. Man erhält dasselbe aus dem Amid, indem man 10 g desselben mit 15 ccm Kalilauge (1:1) und 20 ccm Wasser verreibt, und die filtrirte Lösung durch Eis abkühlt, wobei sich das phenylazocarbonensaure Kalium in Form orangerother feiner Nadelchen abscheidet. Ebenso entsteht dasselbe Salz direct aus Phenylsemicarbazid durch Oxydation in alkalischer Lösung. Nach dem Waschen mit Alkohol ist das Salz annähernd rein.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N:NCOOK$.

Procente: K 20.74, N 14.89.

Gef. » » 21.29, » 14.64.

Eine weitere Reinigung ist unausführbar, da das Salz wie das azodicarbonensaure Kalium¹⁾ schon durch Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird.

Die Zersetzung verläuft complicirt, es wurden Azobenzol, Phenylhydrazin sowie Benzol nachgewiesen.

β -Naphthylazocarbonamid, $C_{10}H_7(\beta).N:N.CONH_2$.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist das β -Naphthylsemicarbazid weit schwerer oxydirbar als die Phenylverbindung. 5 g desselben werden in Eisessig heiss gelöst, durch Eis ausgefällt und durch Zusatz der berechneten Menge concentrirter Permanganatlösung bei 5° oxydirt. Nach beendeter Oxydation wird das Mangansuperoxyd durch Schwefligsäure entfernt und das zurückbleibende β -Naphthylazocarbonamid aus Wasser umkrystallisirt, in dem es schwer löslich ist, Orangerothe Kryställchen vom Schmp. 137—138°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 130.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N:NCONH_2$.

Procente: N 21.11.

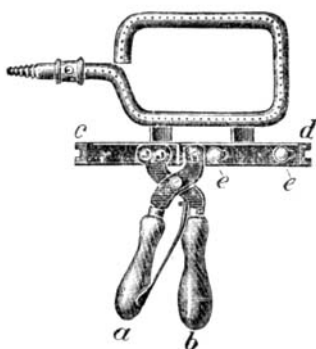
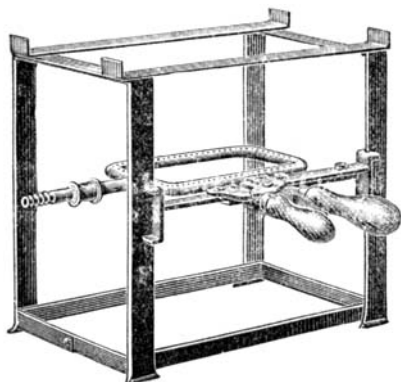
Gef. » » 21.42, 21.10.

Bei diesen Versuchen erfreute ich mich der ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. Behaghel. Eine Fortsetzung derselben ist im Hinblick auf die Untersuchungen von Hantzsch und von Widman nicht beabsichtigt.

516. Johannes Thiele: Heizvorrichtung für Trockenkästen.

(Eingegangen am 18. October.)

Die gewöhnlich zum Heizen von Trockenschränken verwendeten Heizschlangen leiden vor Allem an dem Uebelstand, dass die Schrauben, mit deren Hülfe sie in verschiedene Höhen einzustellen sind, sich nur un bequem hantiren lassen. Während des Gebrauchs der Schlange versagt diese Stellvorrichtung ganz, da die Schrauben dann so heiss werden, dass sie nicht mehr anzufassen sind. Die untenstehend abgebildete Heizschlange ist von diesen Uebelständen frei. Die Schlange ist an einer Schiene *c d* befestigt, welche bei *c* eine Führung trägt, die den Füßen des Trockenschrankes angepasst ist. Eine zweite Führung bei *d* ist an einer Schiene angebracht, welche auf der ersten Schiene durch 2 Knöpfe *e e* so befestigt ist, dass sie nach rechts



und links verschiebbar ist. Die zweite Schiene ist mit dem Handgriff *a*, die erste mit dem Griff *b* verbunden, so dass der Druck einer zwischen beiden Griffen befindlichen Feder die Führungen bei *c* und *d* auseinanderschiebt und an die Füße des Trockenschrankes anpresst. Dadurch ist die Heizschlange ganz fest eingestellt, ein Druck auf die