

entsprechende Molekeln enthalten sind; über 1100° dissociirt es; unter 900° sind complicirtere Molekeln im Dampfe und, wie dies auch bei der arsenigen Säure der Fall ist, entspricht innerhalb gewisser Temperaturgrenzen der Molekulargrösse das Doppelte der empirischen Formel.

Das Arsenmonoselenid ist unter sämmtlichen Arsen-Selen-Verbindungen bei hoher Temperatur am beständigsten. Bei diesen Verbindungen zeigt sich die Gesetzmässigkeit, dass sie bei hoher Temperatur umso beständiger sind, mit je weniger Selenatomen das Arsen verbunden ist. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit ist auch bei den Arsenverbindungen der übrigen amphiden Elemente zu beobachten. Versuche, welche die eingehendere Erforschung dieser Gesetzmässigkeiten bezwecken, sind ihrem Abschlusse nahe.

225. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss der Diazosäuren (Alphylnitramine).

(Eingegangen am 24. Mai.)

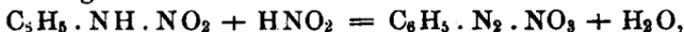
Die unlängst erschienene Publication Johann Pinnow's ¹⁾ veranlasst mich, die Ergebnisse von Untersuchungen über Diazosäuren mitzutheilen, welche im Laufe der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführt und bisher nur in Dissertationen ²⁾ niedergelegt worden sind. Das Folgende enthält einen kurzen Auszug der letzteren, der später durch eine ausführlichere Abhandlung vervollständigt werden soll.

Dem Bericht meiner Schüler mögen einige meist schon vor Jahren von mir selbst gemachte, bisher aber nicht veröffentlichte Beobachtungen über

Diazobenzolsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$,

vorangehen.

Salpetrige Säure verwandelt dieselbe in Diazobenzolnitrat gemäss der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 30, 833.

²⁾ Leo Schlein, α -Diazonaphtalin, Leipzig 1894. Ottok. Böcking, β -Diazonaphtalin, Zürich 1894. Rob. Dietrich, *p*-Nitrodiazobenzolsäure, Zürich 1894. Carl Seitz, Isodiazoverbindungen, Zürich 1895. Alfred Voss, Zur Kenntniss der Diazosäuren, Zürich 1895. Ernst Hoff, Einführung der Nitrogruppe in die Seitenkette arom. Basen, Berlin 1896. Armand Stiegelmann, *p*-Bromdiazobenzolsäure, Strassburg 1896. Fritz Stingelin, Zürich 1896.

welche den Verlauf der Reaction nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ annähernd richtig wiedergibt.

1 g Phenylnitramin, gelöst in etwa 50-procentiger Essigsäure, wird unter Eiskühlung sehr allmählich mit 0.5 g Natriumnitrit versetzt; die salpetrige Säure verschwindet anfangs rasch, zum Schluss langsamer. Nach vollendetem Zusatz wird die Lösung durch einen Luftstrom von etwaigen Resten nitroser Säure befreit, nach dem Zusatz von Schwefelsäure wiederholt ausgeäthert und behufs Abscheidung der Diazonium-Verbindung mit 0.75 g Anilin (dem zuvor Natriumacetat zugesetzt ist) durchgeschüttelt. Nach halbstündigem Stehen haben sich 1.187 g reines Diazoamidobenzol abgeschieden; berechnet sind 1.427 g.

Diazobenzolsäure ist also diazotirbar; diese Eigenschaft, welche auch den Alphylnitrosohydroxylaminen zukommt¹⁾, theilt sie mit sämtlichen, bisher untersuchten²⁾ von der Formel aromatischen Nitraminen $\text{Alph} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$; die durch salpetrige Säure erzeugten Diazoniumsalze wurden jedesmal in Form von Diazoamidoverbindungen oder als Azofarbstoffe zur Abscheidung gebracht³⁾.

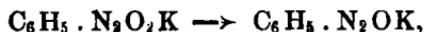
Wie Diazobenzolsäure, wird auch ihr O-Methylester, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{O} \cdot \text{OCH}_3)$, in essigsaurer Lösung durch Nitrit diazotirt; der O-*p*-Nitrodiazobenzolsäureester ebenfalls, aber erheblich langsamer, so dass die Kuppelungsreaction erst nach mehrstündiger Reaktionsdauer ein deutliches Resultat giebt; kocht man die mit Nitrit versetzte Lösung, so ist die Anwesenheit des Diazoniumsalzes schon nach einer Minute nachweisbar.

Vermuthlich auf einer Selbstdiazotirung (welche durch vorangehende Abspaltung salpetriger Säure zu erklären ist) beruht die Eigenschaft der Diazobenzolsäure, bei längerem Kochen ihrer mit β -Naphthol versetzten Benzollösung (in geringem Betrage) sich in Phenylazonaphthol zu verwandeln:



Analog verhalten sich gegenüber dem β -Naphthol Benzollösungen von *p*-Brom- und *p*-Nitro-Diazobenzolsäure.

Dass Diazobenzolsäure durch Natriumamalgam zu Isodiazotat reducirt wird:



¹⁾ Diese Berichte 28, 246, 248.

²⁾ vergl. die eingangs citirten Dissertationen.

³⁾ Die Diazotirung der Diazobenzolsäure kann auch in ätherischer Lösung durch N_2O_3 oder Amylnitrit bewirkt werden.

ist schon früher ¹⁾ erwähnt worden; ich füge hinzu, dass sich dieser Vorgang leicht demonstrieren lässt, wenn man eine Lösung von Diazobenzolsäuremethylkalium nach Zusatz von Salmiak bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinkstaub durchschüttelt; die nach einigen Minuten abfiltrirte, mit Natron versetzte und öfters ausgeätherte Lösung zeigt alsdann die Reaction der Isodiazotate sehr deutlich, die der normalen Diazotate garnicht. Der gleichartige Reactionsverlauf ist auch bei anderen Diazosäuren $[(C_6H_4Cl) \cdot N_2O_2H, (C_6H_4Br) \cdot N_2O_2H, (C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N_2O_2H]$ und ferner bei Nitrosoalphyhydroxylaminen ²⁾ $(C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} NO \\ OH \end{smallmatrix}, (C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N < \begin{smallmatrix} NO \\ OH \end{smallmatrix})$ constatirt worden.

Den früheren Angaben über O-Diazobenzolsäuremethylester, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot OCH_3$, sei hinzugefügt, dass derselbe sich zu Diazobenzolsäure verseifen lässt, wenn man ihn (3 g) 10 Stunden lang mit 30 ccm 25-procentigen methylalkoholischen Kalis und 15 ccm Wasser kocht; die Menge der in reinem Zustand isolirbaren Diazosäure war ziemlich gering. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass unter den genannten Bedingungen gleichzeitig kleine Mengen Isodiazobenzolkalium erzeugt werden, welche in Form von Phenylazo- β -naphtol (Schmp. 131–132°) abscheidbar waren; spurenweis entsteht normales Diazotat, was man begreiflicher Weise nur constatiren kann, wenn man der Lösung kurze Zeit nach dem Beginn der Reaction (nach 3–5–10–15 Min. etc.) Proben entnimmt. Ob das Isodiazotat durch Umlagerung aus dem normalen oder direct entsteht, lasse ich dahingestellt.

N-Diazobenzolsäuremethylester (Phenylmethylnitramin) liefert bei gleicher Behandlungsweise weder Diazobenzolsäure noch Isodiazotat.

O-Diazobenzolsäuremethylester verwandelt sich (in verhältnissmässig geringem Betrage) in Phenylazonaphtol, wenn man seine mit β -Naphtol versetzte Benzollösung längere Zeit im Sieden erhält; ganz analog verhalten sich sein *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Nitro-Derivat ³⁾. Diese Farbstoffbildung dürfte auf dieselbe Ursache zurückzuführen

¹⁾ Diese Berichte 27, 1181. Dass Diazobenzolsäure durch Zink und Essigsäure zu Diazoniumsalz reducirt wird, (diese Berichte 26, 491) lässt sich hübsch zeigen, indem man die essigsäure, mit α -Naphtylamin versetzte (ganz farblose) Lösung der Säure mit einem Zinkstab durchrührt: die Flüssigkeit färbt sich fast momentan violettroth. Die Erscheinung ist ähnlich der, welche eintritt, wenn eine Jodkalium-Stärke enthaltende Salpetersäurelösung mit Zink oder Cadmium in Berührung kommt.

²⁾ Diese Berichte 28, 1218. Als Reductionsmittel diente Natriumamalgam.

³⁾ Kocht man eine benzolische Lösung von *o-p*-Nitrodiazobenzolsäuremethylester mit α -Naphtol, so erhält man die früher von mir (diese Berichte 28, 848 und 1888) beschriebenen, stellungsisomeren α -Naphtolfarbstoffe.

sein wie die analoge Erscheinung bei den freien Diazosäuren (s. oben)¹⁾. Die entsprechenden N-Ester erzeugen unter gleichen Umständen keine Farbstoffe.

Das Verhalten des N-Diazobenzolsäuremethylesters, $C_6H_5 \cdot (NCH_3) \cdot NO_2$, gegen Alkalien habe ich, da es für die Beurtheilung der Constitution der Nitramine von Bedeutung ist, nochmals — und zwar unter etwas anderen Bedingungen als früher²⁾ — studirt; die Resultate stimmen mit den bereits mitgetheilten im Wesentlichen überein:

3.6 g Phenylmethylnitramin wurden mit 25 ccm 30-procentiger Kalilauge, welcher — um eine klare Lösung zu erhalten — 20 ccm Alkohol zugesetzt waren, 40 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die vom Alkohol befreite Flüssigkeit gab an Aether (neben unverändertem Nitramin) ein Gemenge von Anilin (weitaus überwiegend) und einer secundären Base ab, welche mittels Benzolsulfochlorid getrennt und in Form der Benzolsulfamide in reinem Zustand isolirt wurden. (Schmp. 108 – 109° resp. 141°.) Die rückständige alkalische Lösung enthielt reichliche Mengen salpetriger Säure; da der Nachweis derselben von Wichtigkeit war, wurde er unter anderem auch so erbracht, dass die mittels Schwefelsäure in Freiheit gesetzte salpetrige Säure durch einen Luftstrom in alkalisirtes Wasser überführt wurde, in welchem sie mittels Jodkalium, α -Naphthylamin etc. deutlich zu erkennen war.

Darauf wurde die alkalische Flüssigkeit bis zur Zerstörung sämtlichen Nitrits (d. h. viele Stunden lang, bis kein Ammoniak mehr entwich) mit Zinkstaub gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Dampfdestillation unterworfen. Das sauer reagirende und nach der Neutralisation bis zur Trockniss eingedampfte Destillat enthielt Ameisensäure, an ihrem Verhalten gegen Silbernitrat, Schwefelsäure und Alkohol, Mercurichlorid etc. sicher nachweisbar³⁾. Der Reactionsverlauf war der gleiche, als statt alkoholischen Kalis wässrige Natronlauge (8-procentig) zur Verwendung kam.

Aus diesem Versuch ergibt sich, dass Phenylmethylnitramin durch Kalilauge (vorwiegend) in Anilin, salpetrige Säure und Ameisensäure zerlegt wird, d. h. dass es sich im Wesentlichen so verhält wie die secundären Nitramine der Fettreihe, deren Zersetzung durch Alkalien von Franchimont und van Erp genau studirt worden ist⁴⁾. Die

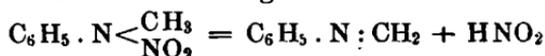
¹⁾ Die Farbbildung erfolgt bei den O-Estern sichtlich rascher, als bei den Diazosäuren; nur die Diazobenzolsäure selbst macht in dieser Beziehung eine Ausnahme.

²⁾ Diese Berichte 27, 371.

³⁾ vgl. Franchimont und van Erp, Rec. trav. chim. 14, 244, 249.

⁴⁾ ibid. p. 235.

von diesen Forschern für den Zerfall der aliphatischen Nitramine aufgestellte und experimentell gestützte Hypothese ¹⁾ dürfte auch für das Phenylmethylnitramin zutreffend sein; sein Verhalten gegen Alkali wäre alsdann durch die Gleichung



wiederzugeben.

[Das Methylenanilin unterliegt der zersetzenden Wirkung des Alkalis und wird daher in Form seiner Zerfallsproducte, Anilin, Ameisensäure (und wahrscheinlich Methylalkohol) aufgefunden.]

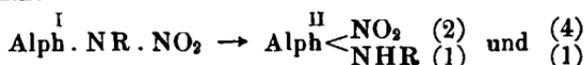
Dass man neben Anilin auch eine secundäre Base erhält, deutet auf eine noch in Untersuchung befindliche Nebenreaction.

Am Beispiel des *N-p*-Nitrodiazobenzolsäuremethylesters, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$ habe ich mich überzeugt, dass auch andere secundäre aromatische Nitramine durch kochende, alkoholisch-wässrige Lauge in ein Gemisch secundärer und primärer Basen verwandelt werden; das *p*-Nitranilin wurde als solches (Schmp. 147°) und als *p*-Nitrophenylazo- β -naphtol (Schmp. 249–250°), das in diesem Falle entstehende *p*-Nitromonomethylanilin als Nitrosamin (Schmp. 101 bis 102°) isolirt.

Die nachfolgend von meinen Schülern beschriebenen Diazosäuren wurden entweder durch Oxydation von *i*- (resp. auch *n*-) Diazotaten oder durch Anhydrisirung der salpetersauren Alkylamine mittels Essigsäureanhydrid ²⁾ — viele auch nach beiden Methoden — dargestellt. In einem Fall, beim *p*-Chloranilinnitrat, verlief der Anhydrisirungsprocess insofern unerwartet, als nicht die gesuchte *p*-Chlor-diazobenzolsäure, sondern deren Nitrirungsproduct $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{NO}_2)_2$ ($\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$) entstand.

Die N-Ester wurden aus den Natriumsalzen, die O-Ester aus den Silbersalzen der Nitramine mittels Jodmethyl hergestellt; häufig liess sich constatiren, dass nicht nur die Silber-, sondern auch die Natrium-Verbindungen Gemische der zwei isomeren Ester erzeugen. Die O-Ester konnten in drei Fällen (s. unten) in reinem krystallisirtem Zustand gewonnen werden; im Uebrigen lagen sie nur in öligor Form vor und mögen alsdann, da eine Reinigung kaum möglich ist, mehr oder minder grosse Mengen der N-Ester enthalten haben.

Die Umlagerung der Diazosäuren sowie ihrer N-Ester in kernnitrirte Amine



wurde bewerkstelligt:

¹⁾ *ibid.* 15, 165.

²⁾ Diese Berichte 28, 399.

1) durch kochende, verdünnte Mineralsäuren (bei manchen sehr beständigen Nitraminen, z. B. $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2O_2H \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$ nicht zweckmässig),

2) durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte, ätherische (ev. auch ligroinische) Lösung der Säure,

3) durch eine bei 0–10° zur Wirkung gelangende Mischung von Eisessig und englischer Schwefelsäure.

Bei Anwendung der dritten, in den meisten Fällen empfehlenswerthesten Methode liess sich unschwer constatiren, dass die Nitramine unter dem Einfluss der Mineralsäure zum Theil in Diazoniumsalze umgewandelt werden — eine Erscheinung, welche vermuthlich auf primär erfolgende Abspaltung von salpetriger Säure zurückzuführen ist. Bei Anwendung der N-Diazosäureester war diese Begleiterscheinung niemals wahrzunehmen.

***p*-Nitrodiazobenzolsäure, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot (NH \cdot NO_2)$**

von Robert Dietrich ¹⁾.

Hell goldgelbe, centimeterlange, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmp. 110–111°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente: C 39.34, H 2.73, N 22.95.

Gef. » » 39.51, 39.57, » 2.93, 3.02, » 22.93, 22.81.

Na-Salz. Gelbe Tafeln. Ber. für $C_6H_4NaN_3O_4$.

Procente: Na 11.22.

Gef. » » 11.15.

Pb-Salz. Hellgelbe Fällung. Ber. für $C_6H_4PbN_3O_4$.

Procente: Pb 36.14.

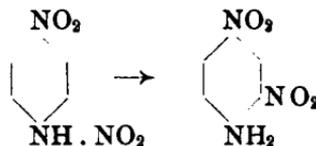
Gef. » » 36.23.

Ag-Salz. Hellgelbe Fällung. Ber. für $C_6H_4AgN_3O_4$.

Procente: Ag 37.24.

Gef. » » 37.17.

Unter bestimmten Umständen isomerisirt sich die Säure zu 2,4-Dinitranilin (Schmp. 176°):



Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente: N 22.95,

Gef. » » 22.97.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Zürich 1894.

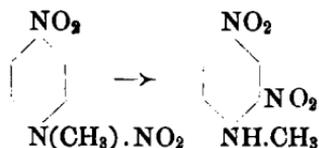
N-Methylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure,
 $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N(CH_3).NO_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$ Feine, hell goldgelbe, stark lichtbrechende
 Nadeln. Schmp. 140°; unzersetzt mit Dampf flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.87, » 3.78, » 21.15.

Leicht isomerisierbar zu 2.4-Dinitromethylanilin (Schmp. 175°):



Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.19.

N-Aethylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure,
 $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ N(C_2H_5).NO_2 \end{array} \right.$ Lange, schwach gelbliche, glänzende Nadeln.
 Schmp. 90°¹⁾; dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.90.

Gef. » » 20.04.

O-Methylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure,
 $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ N_2O.OCH_3 \end{array} \right.$ Lichtgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmp. 109.5°.
 Dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.83, » 3.84, » 21.14, 21.09.

Erzeugt mit Mineralsäuren *p*-Nitrophenyldiazoniumsalze, mit (methylalkoholischem) Kali Iso-*p*-nitrobenzoldiazotat. Unter den Bedingungen, unter welchen sich der N-Ester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure zu Dinitromethylanilin umlagert, liefert er dieses nicht, wohl aber (neben Diazoniumsalz und *p*-Nitrophenol) 2.4-Dinitranilin, vermuthlich erzeugt aus dem Verseifungsproduct des O-Esters, nämlich aus *p*-Nitrodiazobenzolsäure.

O-Aethylester der *p*-Nitrodiazobenzolsäure,
 $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ N_2OOC_2H_5 \end{array} \right.$ Schwach gelbe Blättchen. Schmp. 83°. Dampf-
 flüchtig.

¹⁾ Hr. Seitz (Dissert. S. 57) konnte die Schmelzpunktangabe von Hrn. Dietrich (120°, Dissert. S. 40) nicht bestätigen; er fand auch, dass bei der Aethylierung des Na-Salzes O- und N-Ester nebeneinander entstehen.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.90.

Gef. » » 19.99.

m-Nitrodiazo-*o*-toluolsäure, $NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3) \cdot (NH \cdot NO_2)$
von Carl Seitz¹⁾.

Glänzend gelbe Nadeln. Schmp. 103°.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.7, H 3.6.

Gef. • » 43.4, » 4.2.

Na-Salz. Goldgelbe Nadeln. Ber. für $C_7H_5NaN_3O_4$.

Procente: Na 10.5.

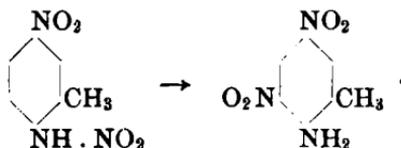
Gef. » » 10.3.

Ag-Salz. Gelbe Fällung. Ber. für $C_7H_5AgN_3O_4$.

Procente: Ag 35.5.

Gef. • » 35.0.

Die Diazosäure ist leicht isomerisierbar zu Dinitro-*o*-toluidin (Schmp. 211°):



Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: N 21.3.

Gef. » » 21.5.

N-Methylester, $NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3) \cdot (N(CH_3) \cdot NO_2)$. Schwach gelbe, wawellitartige, glänzende Krystalle. Schmp. 70.5°. Dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.00.

Leicht isomerisierbar zu Dinitromethyltoluidin (Schmp. 128°):



Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.30.

¹⁾ Inaug.-Diss. Zürich 1895.

O-Methylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3) \cdot (\text{N}_2\text{OOCCH}_3)$ (aus dem Silbersalz der Säure zugleich mit N-Ester erzeugt). Schwach gelbe, radial angeordnete Nadeln. Schmp. 110^{01}). Dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.28.

o-Nitrodiazobenzolsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH} \cdot \text{NO}_2)$,
von Alfr. Voss²⁾.

Hellgelbe, glänzende Nadelchen oder braungelbe, zu Bündeln vereinte, stark lichtbrechende, glänzende Tafeln. Schmp. 65.5^0 ; schmeckt intensiv süß.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 39.34, H 2.73, N 22.95.

Gef. » » 39.43, » 3.10, » 22.94.

Ag-Salz. Citronengelbe Fällung. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{AgN}_3\text{O}_4$.

Procente: Ag 37.24.

Gef. » » 37.15.

Pb-Salz. Gelber Niederschlag. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{pbN}_3\text{O}_4$.

Procente: Pb 36.14.

Gef. » » 36.21.

Die Diazosäure lagert sich leicht um zu 2.6-Dinitranilin (Schmp. 137.5^0):



Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 39.34, H 2.73, N 22.95.

Gef. • » 39.15, » 2.99, » 23.16.

N-Methylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NCH}_3 \cdot \text{NO}_2)$. Büschelartig gruppirte, glänzend hellgelbe Nadeln. Schmp. 67^0 . Mit Dampf (langsam) flüchtig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$.

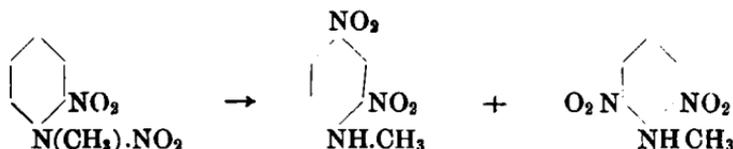
Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.63, » 3.88, • 21.30.

¹⁾ Die Schmelzpunktbeobachtung von Hrn. Seitz ist insofern merkwürdig und controllbedürftig, als sonst die O-Ester der Diazosäuren niedriger schmelzen, als die N-Ester.

²⁾ Inaug.-Dissert. Zürich 1895.

Säuren lagern den Ester theils zu 2,4-Dinitromethylanilin (Schmp. 174.5—175°), theils zu 2,6-Dinitromethylanilin (Schmp. 106°) um:



Analyse des 2,4-Dinitro-1-methylanilins:

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.35.

Analyse des 2,6-Dinitro-1-methylanilins:

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.41.

O-Methylester, $\overset{1}{\text{NO}_2} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\overset{2}{\text{N}_2\text{OOCH}_3})$, entsteht durch Methylierung von *o*-nitrodiazobenzolsaurem Silber; braungelbes, dampfflüchtiges Oel, das möglicher Weise etwas von dem isomeren, gleichzeitig in überwiegender Menge erzeugten N-Ester enthält.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.01.

m-Nitro-*p*-diazotoluolsäure, $\overset{3}{\text{NO}_2} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\overset{1}{\text{CH}_3}) \cdot (\overset{4}{\text{NH}} \cdot \text{NO}_2)$,
von Alfr. Voss¹⁾.

Seideglänzende, hellgelbe Nadeln. Schmp. 79°. Im Gegensatz zur *o*-Nitrodiazobenzolsäure geschmacklos.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.71, » 3.89, » 21.42. (E. Hoff.)

Ag-Salz. Dicker, hellgelber Niederschlag. Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{AgN}_3\text{O}_4$.

Procente: Ag 35.52.

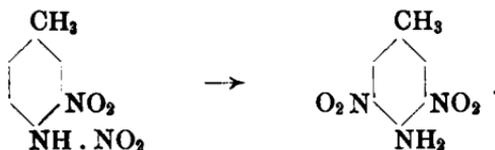
Gef. » » 35.40.

Bleisalz. Eigelbe Fällung. Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{pbN}_3\text{O}_4$.

Procente: Pb 34.44.

Gef. » » 34.52.

Die Säure lagert sich leicht um in das Dinitrotoluidin, $\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{NH}_2} \cdot \overset{5}{\text{NO}_2}$ (Schmp. 167—168°):



¹⁾ Inaug.-Dissert. Zürich 1895.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: N 21.32.

Gef. » » 21.33.

N-Methylester, $NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3) \cdot (NCH_3 \cdot NO_2)$. Hellgelbe, derbe, glasglänzende Nadeln. Schmp. 105—105.5°. Langsam (unter spurenweiser Zersetzung) mit Dampf flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.05.

Lagert sich unter der Einwirkung von Säuren um in 3.5-Dinitro-4-methyltoluidin (Schmp. 128—128.5'):



Analyse: Ber. für $C_8H_9N_3O_4$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 19.96.

O'-Methylester, $NO_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3) \cdot (N_2OOCCH_3)$. Gelbes, dampfflüchtiges Oel.

p-Diazotoluolsäure, $C_6H_4 \cdot (CH_3) \cdot (NH \cdot NO_2)$.

von Ernst Hoff¹⁾.

Perlmutterglänzende, silberweisse Blättchen oder netzartig verzweigte, dünne, glasglänzende Nadeln. Schmp. 52—53°.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: C 55.27, H 5.27, N 18.42.

Gef. » » 55.67, » 5.62, » 18.52.

Ag-Salz. Weisse Fällung. Ber. für $C_7H_7AgO_2N_2$.

Procente: Ag 41.70.

Gef. » » 41.06.

Ba-Salz. Weisse Nadeln (aus Wasser). Ber. für $C_7H_7BaO_2N_2$.

Procente: Ba 31.21.

Gef. » » 31.80.

Die Säure lagert sich leicht um in *m*-Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 115—116°):



¹⁾ Inaug.-Dissert. Berlin 1896.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: N 18.42.

Gef. » » 18.56.

***o*-Diazotoluolsäure, $C_6H_4 \cdot (CH_3) \cdot (NH \cdot \overset{2}{NO_2})$.**

Von Fritz Stingelin.

Schwach gelbes Oel — wenn ganz rein, wahrscheinlich farblos.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: N 18.42.

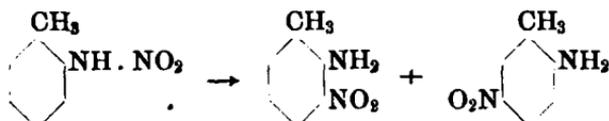
Gef. » » 17.75.

Ag-Salz. Flockiger Niederschlag. Ber. für $C_7H_7AgN_2O_2$.

Procente: Ag 41.70.

Gef. » » 41.89.

Die Säure isomerisirt sich leicht zu einem Gemenge von *o*-Nitro-*o*-toluidin (Schmp. 94–94.5°) und *p*-Nitro-*o*-toluidin (Schmp. 130°):



Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$ (Schmp. 94–94.5°).

Procente: N 18.42.

Gef. » » 18.41.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$ (Schmp. 130°).

Procente: N 18.42.

Gef. » » 18.46.

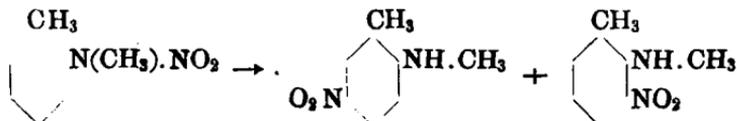
N-Methylester, $C_6H_4 \cdot (CH_3) \cdot (NCH_3 \cdot NO_2)$. Gelbliches Oel.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » » 57.82, » 5.80, » 17.06.

Lagert sich um in ein Gemisch von *p*-Nitro-*o*-methyltoluidin (Schmp. 137°) und *o*-Nitro-*o*-methyltoluidin (als gelbrothes Oel erhalten):



Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$ (Schmp. 137°).

Procente: N 16.87.

Gef. » » 17.08.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$ (Oel).

Procente: N 16.87.

Gef. » » 17.03.

O-Methylester. Oel von angenehm blumenartigem Geruch.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 16.87.

Gef. » » 16.46.

p-Bromdiazobenzolsäure, $C_6H_4 \cdot Br \cdot NH \cdot NO_2$.

Von Armand Stiegelmann¹⁾.

Glasglänzende, weisse Nadeln. Schmp. 102°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2Br$.

Procente: C 33.18, H 2.30, N 36.86.

Gef. » » 33.13, » 2.51, » 36.59 (E. Hoff).

Ag-Salz. Weisse Fällung. Ber. für $C_6H_4AgN_2O_2Br$.

Procente: Ag 33.33.

Gef. » » 33.26.

Ba-Salz. Glänzend weisse Nadeln. Ber. für $C_6H_4BaN_2O_2Br$.

Procente: Ba 24.07.

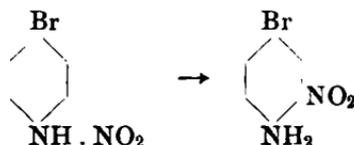
Gef. » » 23.68.

K-Salz. Stark glänzende Blättchen. Ber. für $C_6H_4KN_2O_2Br$.

Procente: K 15.29.

Gef. » » 15.08.

Die Säure, reducirbar zu *p*-Bromisodiazobenzolkalium, *p*-Bromphenylhydrazin und *p*-Bromanilin, lagert sich leicht um zu *p*-Brom-*o*-nitranilin (Schmp. 111—112°):



Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2Br$.

Procente: N 12.90.

Gef. » » 13.30.

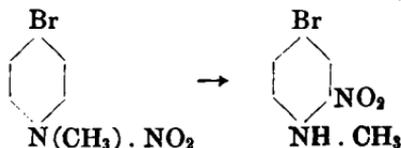
N-Methylester, $Br \cdot C_6H_4 \cdot (NCH_3 \cdot NO_2)$. Weisse glänzende Nadeln. Schmp. 83.5—84.5°. Dampfflüchtig.

Analyse: Ber. für $C_7H_7BrN_2O_2$.

Procente: C 36.36, H 3.03, N 12.12.

Gef. » » 36.75, » 3.30, » 12.43.

Isomerisirt sich zu *p*-Brom-*o*-nitromethylanilin (Schmp. 100—101°):



¹⁾ Inaug.-Dissert. Strassburg 1896.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_2O_2Br$.

Procente: N 12.1.

Gef. » » 12.2.

Zink (und Essigsäure) reducirt den Ester zu *p*-Brommethylanilin und wahrscheinlich *p*-Bromphenyl- α -methylhydrazin.

O-Methylester als Oel, das vermuthlich noch N-Ester gelöst enthielt, erhalten.

***p*-Chlordiazobenzolsäure, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot (NH_2 \cdot NO_2)$.**

Von Fritz Stingelin.

Atlasglänzende weisse Nadeln. Schmp. 81—82°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2Cl$.

Procente: C 41.76, H 2.90, N 16.24, Cl 20.57.

Gef. » » 41.44, 41.35, » 3.27, 3.56, » 16.32, » 20.27.

K-Salz. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Ber. für $C_6H_4K N_2O_2Cl$.

Procente: K 18.54.

Gef. » » 18.38.

Ag-Salz. Weisser Niederschlag. Ber. für $C_6H_4Ag N_2O_2Cl$.

Procente: Ag 38.64.

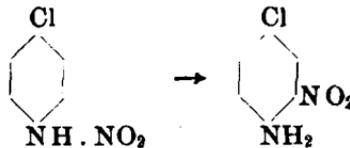
Gef. » » 38.28.

Bleisalz. Weisse Fällung. Ber. für $C_6H_4Pb N_2O_2Cl$.

Procente: Pb 37.58.

Gef. » » 37.67.

Die Säure lagert sich leicht um zu *p*-Chlor-*o*-nitranilin (Schmp. 115°):



Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2O_2Cl$.

Procente: Cl 20.57.

Gef. » » 20.49.

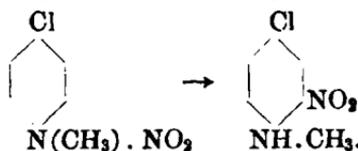
N-Methylester, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot (NCH_3 \cdot NO_2)$. Glänzend weisse Nadeln. Schmp. 48—49°):

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_2O_2Cl$.

Procente: N 15.02, Cl 19.00.

Gef. » » 14.75, » 18.97.

Isomerisirt sich zu *p*-Chlor-*o*-nitromethylanilin (Schmp. 108—109°):



Analyse: Ber. für $C_7H_7N_2O_2Cl$.

Procente: C 45.04, H 3.76, N 15.02, Cl 19.00.

Gef. • • 44.45, 44.56, » 4.11, » 15.09, » 19.31.

O-Methylester, Cl. $C_6H_4(N_2OOCH_3)$, nur als Oel von angenehm blumenartigem Geruch erhalten.

p-Chlor-*o*-nitrodiazobenzolsäure, $C_6H_3Cl(NO_2)(NH.NO_2)$.

Von Fritz Stingelin.

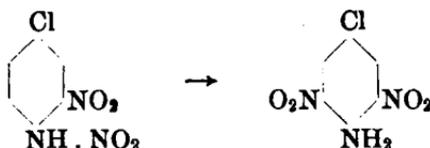
Kleine gelbe Nadeln. Schmp. 107—108°.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_3O_4Cl$.

Procente: C 33.10, H 1.84, N 19.31, Cl 16.32.

Gef. » » 32.38, » 2.11, » 19.08, • 16.75.

Isomerisirt sich zu *p*-Chlor-*o*,*o*-dinitranilin (Schmp. 144—145°):



Analyse: Ber. für $C_6H_4N_3O_4Cl$.

Procente: N 19.31.

Gef. » » 19.50.

Obige Säure wurde auf 3 verschiedenen Wegen erhalten:

1. Durch Oxydation von *n*- (resp. *i*-) *p*-Chlor-*o*-nitrophenyldiazotat.
2. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Chlor-*o*-nitranilin-nitrat.
3. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Chloranilin-nitrat.

In letzterem Falle ist also die Anhydrisirung des salpetersauren Salzes von einer Nitrirung begleitet, welche durch die während der Reaction erzeugte Salpetersäure bewirkt wird.

β -Diazonaphtalinsäure, $C_{10}H_7(NH.NO_2)$.

Von Ottokar Boecking¹⁾.

Weisse, fettglänzende Blättchen. Schmelzpunkt — von der Art des Erhitzens abhängig — zwischen 131.5 und 136°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$.

Procente: C 63.83, H 4.26, N 14.90.

Gef. » » 63.72, » 4.63, » 14.96.

Na-Salz, weisse krystallinische Fällung (aus Alkohol). Ber. für $C_{10}H_7NaN_2O_2$.

Procente: Na 10.96.

Gef. » » 11.23.

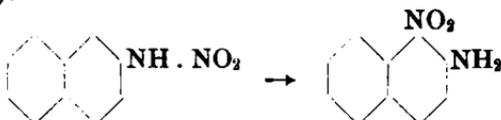
¹⁾ Inaug.-Dissert. Zürich 1894.

Ag-Salz, glänzend krystallinischer Niederschlag. Ber. für $C_{10}H_7AgN_2O_2$.

Procente: Ag 36.58.

Gef. » » 36.14.

Die Säure lässt sich leicht umlagern in 2-Amido-1-nitro-naphtalin (Schmp. 126°):



Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$.

Procente: N 14.93.

Gef. » » 15.06.

N-Methylester, $C_{10}H_7(NCH_3 \cdot NO_2)$. Weisse, dendritisch angeordnete Nadeln. Schmp. 109° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 13.92.

Gef. » » 13.96.

O-Methylester, $C_{10}H_7(N_2OOCH_3)$. Durchsichtige, weisse Tafeln. Schmp. 40° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 13.92.

Gef. » » 14.01.

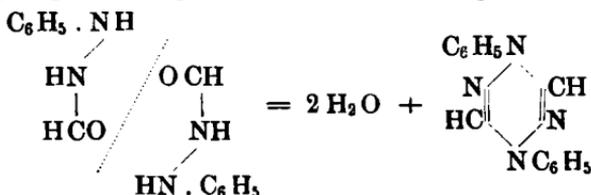
Zürich. Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

226. Eug. Bamberger: Notiz über Formylphenylhydrazin.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die mir durch ein Referat des Chem. Centralblatts unlängst bekannt gewordene Arbeit¹⁾ Pellizari's veranlasst mich, auf eine schon vor 5 Jahren von mir gemachte Beobachtung hinzuweisen, welche bisher nur in der 1895 erschienenen Dissertation meines Schülers Voss²⁾ mitgetheilt worden ist:

Erhitzt man Formylphenylhydrazin, so zerfällt es — wenn auch nur in geringem Betrage — in Wasser und Diphenyltetrazolin:



¹⁾ Chem. Centralbl. 1897, 58.

²⁾ Zürich, 1895.