

ciirende Lösungsmittel begünstigen den salzähnlichen Diazoniumtypus, nicht dissociirende Lösungsmittel den azoähnlichen Syndiazotypus.

Bei Diazochloriden überwiegt die Tendenz des Chlors für den Diazoniumtypus so, dass alle Chloride unter allen Umständen ganz unabhängig von der Beschaffenheit des Benzolrestes farblose Diazoniumchloride sind. Syndiazochloride sind nur bei der spontanen Zersetzung in Stickstoff und Chlorbenzole als vorübergehende, aber sofort zerstörte Phase anzunehmen. Das Gleichgewicht ist also einseitig zu Gunsten des Diazoniumtypus verschoben.

Bei Diazobromiden, Diazorhodaniden und Diazojodiden besteht im festen Zustande eine mit dieser Reihenfolge wachsende Tendenz zur Herstellung des farbigen, zersetzlichen Syndiazotypus, welche durch Methyl und Methoxyl vermindert, durch Halogene im Benzolring vermehrt, aber in wässriger Lösung stets vernichtet wird. Das Gleichgewicht wird also im festen Zustande unter Mitwirkung der Halogene im Benzolring bei Bromiden weniger, bei Rhodaniden stärker, bei Jodiden am stärksten zu Gunsten des Syndiazotypus verschoben.

Bei Diazoeyaniden ist das Gleichgewicht im festen Zustand und in indifferenten Lösungsmitteln ausschliesslich zu Gunsten des Syndiazotypus verschoben, unabhängig von der Beschaffenheit des Benzolrestes. Die Cyanide sind als solche also ausschliesslich Syndiazokörper, jedoch mit einer von der Natur des Benzolrestes abhängigen Tendenz zur Ionisationsisomerie, also zur Herstellung eines Gleichgewichtes zwischen ionisirten Diazoniumcyaniden und undissoziirten Syndiazoeyaniden, wobei wieder Methyl und Methoxyl die Menge des ionisirten Diazoniumsalzes, Halogene im Benzolkern die des unveränderten Syndiazokörpers vermehren.

347. Adalbert Engler: Antidiazonaphtalinsalze und Naphtylnitrosamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

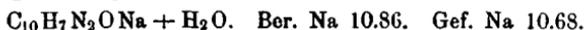
Im Anschluss an meine mit Hrn. Prof. Hantzsch veröffentlichte Arbeit über »Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine«¹⁾ trage ich einige Versuche nach, zu Folge deren die daselbst von uns erkannten Beziehungen zwischen den Antidiazometallsalzen der Benzolreihe und den zugehörigen Wasserstoffverbindungen, den primären Nitrosaminen, auch für die Naphtalinreihe bestehen, wenigstens für die β -Reihe des-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1703.

selben. Es war früher gezeigt worden, dass die Antidiazotate $\text{Ar.N} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} \text{N.OMe}$ sich als neutrale, bzw. kaum hydrolysirte Salze von echten Säuren $\text{Ar.N} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} \text{N.OH}$ ableiten müssen; in Wirklichkeit erwiesen sich aber die reellen, isolirbaren Wasserstoffverbindungen als Nicht-elektrolyte; sie waren somit nicht die wirklichen Antidiazohydrate, sondern die ihnen isomeren »Pseudosäuren«, die primären Nitrosamine Ar.NH.NO . Dies gilt also auch für das Salz $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.N}_2\text{.ONa}$, das Antidiazob- β -naphthalinnatrium, und die freie Verbindung, das β -Naphthyl-nitrosamin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.NH.NO}$.



wurde nach der Vorschrift Böcking's¹⁾ dargestellt; nach seiner Analyse enthält es 1 Mol.-Krystallwasser; durch eine eigene Natriumbestimmung bestätigte ich dies:



Da sich aber das lufttrockne Salz bald zersetzt und etwas bräunlich färbt, trocknete ich es im Vacuumexsiccator kurz über Schwefelsäure und Phosphorpentaoxyd und liess es nachher im Kali-Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz (die nach etwa 2 Tagen erreicht war) stehen; durch eine Natriumbestimmung überzeugte ich mich, dass es nunmehr wasserfrei war.



Im Vacuumexsiccator behält es längere Zeit seine weisse, glänzende Farbe; in Wasser löst es sich in grösserer Verdünnung klar und farblos auf; in grösserer Concentration wird die Lösung bald gelb und dunkel, während die Leitfähigkeit sich nicht merklich ändert.

Die Messungen bei 0° lieferten für drei Verdünnungen folgende Zahlen:

v	32	512	1024
μ	34.4	38.0	38.6.

Da $\lambda_{1024-32}$ bei 0° nur 4.2 Einheiten beträgt, also nicht mehr als die entsprechenden Werthe für Chlorkalium (5.7) oder *p*-Nitroantidiazobenzolnatrium (4.8), ist das Salz nicht merklich hydrolysirt, eine ganz schwache alkalische Reaction, die sich trotz oftmaligen Fällens der alkoholischen Lösung mit Aether nicht entfernen liess, mag von einer ganz geringen Verunreinigung durch Alkali herrühren, bzw. verstärkt werden.

¹⁾ Böcking, Dissertation, Basel 1894.

β -Naphthylnitrosamin, $C_{10}H_7.NH.NO$,

wird aus dem Natriumsalze durch Zusatz von Essigsäure erhalten, wie Böcking angiebt. In festem Zustande mit Wasser befeuchtet, röthet es Lakmuspapier nicht, sondern bleicht es nur ähnlich wie die meisten Diazoverbindungen. Eine Bläuung von Jodkaliumstärkepapier konnte selbst nach längerem Stehen nicht wahrgenommen werden. In Wasser löst es sich erst in einer Verdünnung v_{1024} vollständig auf. Doch konnten diese Lösungen zu Leitfähigkeitszwecken nicht in der üblichen Weise hergestellt werden, da das feste Nitrosamin, abgesehen von seiner Schwerlöslichkeit, bekanntlich so zersetzlich ist, dass es innerhalb weniger Minuten in eine kohlige, poröse Masse verwandelt ist; es wurden daher $\frac{1}{512}$ -normale Antidiazonaphtalinnatriumlösung und $\frac{1}{512}$ -normale Salzsäure bei 0^0 gemischt und gemessen. Die gefundenen Werthe überschritten den Kochsalzwerth anfangs um ca. 4 Einheiten und stiegen innerhalb 15 Minuten um 7 Einheiten, wohl in Folge geringer Zersetzung unter Freiwerden von salpetriger Säure. Mit einer Curve, deren einzelne Punkte sich aus den Schnittpunkten der Zeiten (Abscisse) und den jeweiligen Leitfähigkeitswerthen (Ordinate) zusammensetzten, konnte ich aber durch Extrapoliren den Leitfähigkeitswerth für die Zeit $0 =$ Mischungszeit ermitteln; derselbe betrug im Mittel 1.6 Einheiten. Dieser geringe Ueberschuss über den Kochsalzwerth bei der hohen Verdünnung (1024) kann selbstverständlich nur von einer Verunreinigung, nicht aber von der Substanz $C_{10}H_7.N_2.OH$ als solcher herrühren; dieselbe ist also auch ein Nichtleiter, wie die sogenannten Isodiazohydrate der Benzolreihe.

In weiterer Uebereinstimmung mit denselben erweist das Naphtalin-derivat auch die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe dadurch, dass es mit Phosphorchloriden und mit Acetylchlorid in benzolischer Lösung nicht reagirt und dass es, als Pseudosäure, in derselben Lösung durch Ammoniak nicht als Ammoniumsalz des Naphtalin-Antidiazohydrats gefällt wird.

348. Heinrich Biltz und Erich Kedesdy: Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor einigen Jahren hat Nef ¹⁾ bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dijodacetylen oder auf Tetrajodäthylen eine gelbe, krystallinische Substanz erhalten, die er auf Grund der Analysenresultate als Trijodvinylnitrat, $CJ_2:CJ.O.NO_2$, beschrieb. Der

¹⁾ J. U. Nef, Ann. d. Chem. 296, 346 (1897).