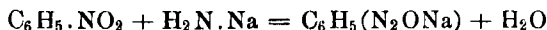


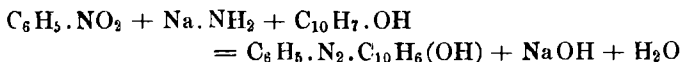
96. Eug. Bamberger und Alex. Wetter: Diazotirung des Nitrobenzols.

(Eingeg. am 2. Februar 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Aus den nachfolgend mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass die Rollen der an der »Diazotirung« beteiligten Stoffe insofern vertauscht werden können, als sich nicht nur Anilin mit salpetriger Säure, sondern auch Nitrobenzol mit Ammoniak in Diazobenzol überführen lässt; zum Zweck dieser »umgekehrten« Diazotirung ist es erforderlich, das Ammoniak in der reactiven Form seines Natriumsalzes zur Wirkung zu bringen. Man erhält dann im Sinne der Gleichung



normales Natriumdiazotat — aber in Folge seiner grossen Zersetzlichkeit in so spärlicher Ausbeute, dass es höchstens an seinen Farbreactionen gegenüber Phenolatlösungen nachzuweisen ist. Vollzieht sich die Reaction in Gegenwart von β -Naphthol (welches das Diazotat im Entstehungsmoment als Azofarbstoff fixirt), so erhöht sich die Ausbeute beträchtlich, ohne freilich selbst dann den nach der Gleichung



berechneten Betrag auch nur annähernd zu erreichen.

Um dem Einwand zu begegnen, dass diese neue Farbstoffsynthese auf primärer (in ganz geringem Betrag thatsächlich stattfindender) Umsetzung zwischen Nitrobenzol und Natriumamid zu Anilin und Natriumnitrit beruht, welche bei Gegenwart von Naphthol möglicherweise unter Bildung von Phenylazonaphthol auf einander einwirken, haben wir eine Mischung von Anilin, Nitrit und β -Naphthol — selbstverständlich unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss — längere Zeit sich selbst überlassen, ohne auch nur Spuren des erwähnten Azofarbstoffs isoliren zu können.

8 g scharf getrocknetes β -Naphthol wurden mit 20 g wasserfreiem, frisch destillirtem Nitrobenzol gelinde erwärmt, unter Umrühren erkaltend gelassen und dann ganz allmählich mit 16 g unter Petroläther fein zerriebenem und mit diesem Medium angeschlämmtem (natriumfreiem) Natriumamid unter Eis-Kochsalz-Kühlung und unter beständigem Umrühren portionenweise versetzt. Die breiige Mischung von Nitrobenzol und Naphthol färbt sich fast momentan kirschroth und wird bald dünnflüssig; nachdem alles Natriumamid eingetragen ist, ist sie dunkelroth. Man rührte solange (unter andauernder, sorgfältiger Kühlung) mit dem Glasstab um, bis die immer zäher werdende Masse pulvrig geworden war (etwa 45 Minuten), liess noch

40 Stunden im Eisschrank stehen und trug das rothe Pulver alsdann portionenweis in fein zerstoßenes Eis ein; lebhaftes Ammoniakentwicklung zeigte noch beträchtliche Mengen unzersetzten Natriumamids an. Nachdem die (nitritbaltige) Lösung durch einen Dampfstrom (der übrigens auch ganz geringe Mengen Phenylazo- β -Naphthol mit sich nimmt) vom Nitrobenzol und von Spuren Anilin befreit war, schied sie beim Erkalten allmählich 0.38 g prächtig glänzender, rother, durch ihren bei 130–131° liegenden Schmelzpunkt als fast reines Phenylazonaphthol gekennzeichneter Nadeln ab¹⁾. Ein Mal aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt, schmolz der Farbstoff bei 131.5–132°, wie ein Sammlungspräparat und wie eine Mischung beider.

0.1200 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O$ Ber. N 11.29. Gef. N 11.27.

Dass der Farbstoff nicht aus Anilin, Nitrit und β -Naphthol entstanden sein kann, wurde dadurch bewiesen, dass 3.82 g salpétrig-saures Natrium, 5 g Anilin, 7.76 g β -Naphthol und 10 g Nitrobenzol — sämmtlich in scharf getrocknetem Zustand — sieben Tage in einer sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützten Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann auf Phenylazo- β -Naphthol durchsucht wurden. Die gleich am Anfang und auch nach der angegebenen Zeit noch schwach citronengelb gefärbte Mischung enthielt nichts von dem genannten Körper.

Trägt man mit Petroläther angeriebenes Natriumamid (2.5 g) ganz langsam unter Eis-Kochsalz-Kühlung in Nitrobenzol (3 g) ein, so entstehen allmählich, wie von Zeit zu Zeit entnommene Proben zeigen, äusserst geringe, mit alkalischer α -Naphthollösung eben nachweisbare Mengen normalen Diazotats, schliesslich auch etwas Isodiazotat. Erwärmt man die Mischung von Natriumamid und Nitrobenzol (was nur mit kleinen Mengen und sehr vorsichtig geschehen muss, da anderenfalls eine mit Feuererscheinung und Verkohlung verbundene, äusserst heftige Reaction eintritt), so entsteht fast nur oder auch ausschliesslich Isodiazotat — aber auch dies nur in verschwindender Menge.

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

¹⁾ Versuche zur Vermehrung der Ausbeute haben wir nicht in grösserer Zahl angestellt, da uns eine industrielle Verwerthung der Reaction ziemlich aussichtslos schien.