

löslich ist, in schneeweißen, weichen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 179°.

3.594 mg Sbst.: 0.351 ccm N₂ (20°, 726 mm), entspr. 10.87% N₂.

Es ist leicht farblos löslich in heißem Alkohol, löslich in organischen Medien. Isomere Formen, wie sie A. M. Whiteley bei den entsprechenden Alloxan-Derivaten beobachtete, konnten nicht gefunden werden.

[Hydroxy-methylen]-indandion wurden nach Errera¹⁾ durch Kochen von Indandion²⁾ mit Orthoameisenester und Acetanhydrid erhalten. Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die alkoholische Suspension der Hydroxymethylen-Verbindung mit der berechneten Menge wäßriger Sodalösung versetzt, und das ausgeschiedene Salz in bekannter Weise umkristallisiert. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt Silbernitrat das entsprechende Silbersalz als gelben, käsigen Niederschlag.

Die spektroskopischen Messungen wurden im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt, dessen Leiter, Hr. Geh. Rat Prof. Dr. A. Hantzsch, ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für sein freundliches Entgegenkommen aussprechen möchte.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

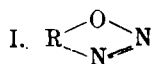
207. A. Klemenc:

Über die Bildung des *o*-Nitro-*p*-diazonium-phenols.

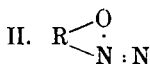
Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage der »Diazophenole«.

(Eingegangen am 15. April 1914.)

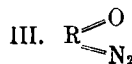
Den sogenannten Diazophenolen kann man drei mögliche Konstitutionsformeln zuschreiben:



Diazo-Typus



Diazonium-Typus



Chinondiazid-Typus

In letzter Zeit wird Formel III für die »Diazophenole« vorgezogen, welche besonders von Hantzsch³⁾ auf Grund seiner optischen Messungen, ferner nach den Beobachtungen von Jacobson⁴⁾ und namentlich von Wolff⁵⁾ über diese Körperklasse, vertreten wird.

¹⁾ G. 32, II, 330; 33, I, 417.

²⁾ Hr. cand. chem. Jean Poupardin stellte mir freundlichst eine größere Menge von Indandion-carbonsäureester zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

³⁾ B. 35, 888 [1902]; 45, 3011 [1912].

⁴⁾ A. 277, 219 [1893].

⁵⁾ A. 312, 119 [1900].

Formeltypus I ist nach der zweiten Arbeit von Wolff über die Diazotetronsäure für die »Diazophenole« sehr wenig wahrscheinlich, wenn auch nicht ganz ausgeschlossen, hingegen ist zwischen den beiden andren nicht ohne weiteres zu unterscheiden.

In diesen Zeilen möchte ich versuchen zu zeigen, daß der Chinondiazid-Typus III für die »Diazophenole« mindestens ebenso unwahrscheinlich ist wie Formeltypus I, und daß also denselben allein nur das Formelbild II zukommen wird, sie also Diazonium-phenole sind und als solche also wie innere Salze nach Art der Betaine aufzufassen sind.

Als eine charakteristische Eigenschaft der Diazoniumphenole ist ihre enorme Explosivität (die zum Teil vielleicht stärker ist als die der Diazoniumsalze) anzuführen. Diese ist bei ersteren, da sie Diazoniumsalze sind, zu erwarten. Aber auch einem nach dem Chinondiazid-Typus konstituierten Stoff wäre explosive Eigenschaft zuzuschreiben, da man hier die dem Diazomethan, Diazoessigester usw.

gemeinsame Gruppe $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \diagdown \end{array}$ (oder nach Zerner¹⁾) $>C=N-N(\dots)$

hat, die ja bekanntlich alle explosive Stoffe sind. Ein verschiedenes Verhalten müßte aber ein Stoff zeigen, der nach einem der beiden Formeln konstituiert wäre, beim Lösen desselben in konzentrierten Säuren.

Während ein nach dem Diazonium-Typus gebauter Stoff sich in konzentrierter Schwefelsäure glatt auflösen sollte, müßte er nach dem Chinondiazid-Typus konstituiert sich damit mindestens zersetzen, wenn nicht explodieren. Tatsächlich lösen sich alle (eine Ausnahme konnte nicht aufgefunden werden) bisher bekannten »Diazophenole« in konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure usw. glatt auf. Sie geben dabei das entsprechende Salz, welches ausfällt, oder bleiben, wohl infolge der größeren Löslichkeit, als Salze in der Säure gelöst und scheiden sich beim Verdünnen unverändert wieder ab²⁾.

Ein Chinondiazid müßte doch in einigen organischen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, Alkohol, Aceton, leichter löslich sein, als dies allgemein bei den Diazoniumphenolen der Fall ist, die kaum in einem der organischen Lösungsmittel reichlicher löslich sind. Auch lösen sich die Diazoniumsalze in heißem Wasser ziemlich gut.

¹⁾ M. 34, 1617 [1913].

²⁾ Beispiele von Diazoniumphenolen, die leicht in das Diazoniumsalz übergehen, findet man bei: Kohlrepp, A. 234, 32 [1886]; Silberstein, J. pr. [2] 27, 107 [1878]; Böhmer, J. pr. [2] 24, 449 [1881]; Orton, P. Ch. S. 19, 101.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über Diazoniumphenole, die in organischen Lösungsmitteln leichter löslich sind.

Orton¹⁾, ferner Meldola und Hay²⁾ beschreiben drei derartige Diazoniumphenole, von denen zwei in Äther sogar leicht löslich sein sollen.

Für die Konstitution der Diazoniumphenole spricht auch der Vergleich mit den »Anhydro-diazocarbonsäuren« und »Anhydro-diazosulfonsäuren«, welchen Stoffen Hantzsch und Gerilowski³⁾ die Konstitutionsformel von Diazoniumsalzen:



zuschreiben. Die Reaktionen und das allgemeine chemische Verhalten der genannten zwei Körperklassen unterscheiden sich nun in keiner Weise von denen der Diazoniumphenole. Die Diazonium-carbon- und -sulfonsäuren sind explosiv, lösen sich in organischen Solvenzien nur sehr wenig. Mit Alkohol gekocht, liefern sie dieselben Produkte wie die Diazoniumphenole und Diazoniumsalze. Mit Säuren werden wieder Salze erhalten (wobei dieselben Verhältnisse vorliegen wie bei den Diazoniumphenolen), die dann in alkalischer Lösung leicht kuppeln. Dementsprechend ist auch die Bildung der Diazonium-carbon- und -sulfonsäuren ganz dieselbe wie die der Diazoniumphenole; sie entstehen in saurer Lösung, wo also eine Umwandlung des fünfwertigen Stickstoffes in den dreiwertigen nicht stattfinden kann. Etwas abweichend ist auf den ersten Blick nur die Farbe. Hantzsch und Gerilowsky beschreiben die Diazoniumsulfonsäuren als farblos (auch die Diazoniumcarbonsäuren sind nicht gefärbt), während die Diazoniumphenole gefärbt sind. Dieses ist jedoch wie mir scheint nicht auffallend. Da die Diazoniumphenole innere Salze sind, so müssen sie gerade so gefärbt sein, wie die Salze substituierter Phenole überhaupt. Tatsächlich läßt sich eine nennenswerte Farbenänderung oder Vertiefung der Diazoniumphenole gegenüber den Salzen der noch nicht diazotierten Amino-Verbindung nicht beobachten.

Es ist daher zu erwarten, daß die Diazoniumphenole wie die Diazonium-carbon- und -sulfonsäuren ein ähnliches Absorptionsspektrum geben werden. Es fällt ferner auf, daß die von Hantzsch und Lifschitz⁴⁾ gemessene Absorptionskurve für das Benzoldiazoniumchlorid S. 3012 T. I ähnlich verläuft wie die des »p-Chinondiazids« S. 3023

¹⁾ Chem. N. 87, 14; C. 1903, I, 393; P. Ch. S. 19, 161.

²⁾ Soc. 95, 1378; C. 1909, II, 1051.

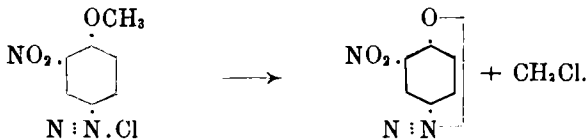
³⁾ B. 28, 2002 [1895]; 29, 1075 [1896]; 33, 2318 [1900].

⁴⁾ B. 45, 3011 [1912].

T. VI. Namentlich haben beide Kurven den für den Diazoniumkomplex charakteristischen Wendepunkt bei 4200 ¹⁾).

Ein kleiner Unterschied zwischen den Diazoniumphenolen und den Anhydro-diazoniumsäuren besteht vielleicht darin, daß Salzbildung bei letzteren nach der *meta*-Stellung hin erfolgen kann, wie das z. B. bei der von Limpricht ²⁾ dargestellten Nitro-*m*-diazoniumsulfonsäure der Fall ist, während bei den Diazoniumphenolen bis jetzt kein derartiges Beispiel bekannt geworden ist. Hantzsch und Davidson ³⁾ berichten zwar über Versuche, *m*-Diazoniumphenole darzustellen, doch waren die erhaltenen Verbindungen zu leicht zersetzlich.

Als beweisend für die Konstitution eines Stoffes ist auch seine Bildungsweise in Betracht zu ziehen. Der eine Punkt ist schon erwähnt worden (Bildung des Diazoniumphenols in saurer Lösung). Als weiteren Punkt möchte ich in dieser Betrachtung das in der vorliegenden Arbeit dargelegte experimentelle Material anführen. Wird das reine Diazoniumsalz (Chlorid) des *o*-Nitro-*p*-aminoanisols in Essigsäureanhydrid gelöst und wird die Lösung auf etwa 80° erwärmt, so krystallisiert das *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol in gelben Blättchen aus:



Das Methoxyl ist dabei sowohl im *o*-Nitro-*p*-aminoanisol als auch beim Diazoniumchlorid ungewöhnlich schwer mit Jodwasserstoffsäure verseifbar, so daß diese Reaktion um so auffallender ist. Sie zeigt, wie groß das Bestreben des Diazoniumsalzes ist, in das innere Salz (in das Diazoniumphenol) überzugehen. Findet nun diese Reaktion zwischen der Methoxyl- und der Diazoniumgruppe statt, so muß man notwendig ein Bindungsverhältnis zwischen den beiden Gruppen nach der Reaktion annehmen ⁴⁾. Das *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol bildet sich auch auf allen den andren Wegen wie die bekannten Diazoniumphenole und zeigt auch alle andren charakteristischen Verhalten. Nur gelingt es nicht, die Diazogruppe nach den üblichen Methoden durch das Hydroxyl zu ersetzen, um so den 3-Nitro-hydrochinon-monomethyl-

¹⁾ Siehe jedoch Hantzsch, B. 46, 414 [1913].

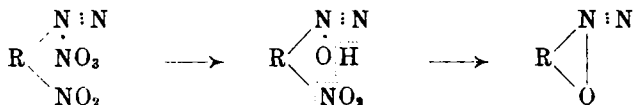
²⁾ B. 7, 452 [1874].

³⁾ B. 29, 1527 [1896].

⁴⁾ Diese Reaktion scheint mir auch deshalb eindeutig zu sein, weil hier eine Umlagerung in ein Ketohydrobenzol-Derivat, in welchem ja Phenole auch reagieren können, ausgeschlossen ist.

äther zu erhalten¹⁾. Meldola und seine Mitarbeiter²⁾ haben ferner die interessante Beobachtung gemacht, daß bei der Diazotierung auch eine Eliminierung der Nitrogruppe unter gleichzeitiger Bildung des Diazoniumphenols eintreten kann.

Nach Meldola beziehungsweise Orton³⁾ wird die Reaktion verlaufen:



Diese Reaktionen sind ebenfalls als Beweis für die Konstitution der Diazoniumphenole heranzuziehen, wenn sie auch nicht so stringent sind wie die oben angeführte Entstehung des Nitro-diazoniumphenols. Diese Betrachtungen schließen natürlich nicht aus, daß im festen Zustand eine teilweise Umsetzung in Chinondiazid eintreten kann. Namentlich im Licht scheint diese Umwandlung möglich zu sein, da hier eine allgemeine Farbenvertiefung der Diazoniumphenole eintritt und auch oft beschrieben worden ist.

Experimentelles.

Das *p*-Amino-*o*-nitro-anisol-Sulfat wurde von der Fabrik vorm. Meister, Lucius & Brüning⁴⁾, Höchst a/M. unentgeltlich zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei. Das erhaltene Sulfat ist ein in gelbbraunen Schüppchen krystallisierender Stoff, der in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und aus heißem Wasser leicht gereinigt werden kann. Der Schmelzpunkt des Sulfates ist 243° (Zersetzung). Das Hydrochlorid, welches durch Umsetzung mit berechneten Mengen von BaCl₂ erhalten werden kann, krystallisiert so wie das Sulfat und ist in Wasser bedeutend leichter löslich.

Aus den Salzen wird mit Soda die freie Base als roter Stoff gefällt. Man krystallisiert zweckmäßiger aus Ligroin um (die Base ist in Äther etwas zu leicht löslich); die daraus erhaltenen, orange-gelb gefärbten Nadelchen schmelzen bei 56–57°⁵⁾.

¹⁾ Seine Darstellung gelang auf andrem Weg. M. 35, 87 [1914].

²⁾ Meldola und Eyre, P. Ch. S. 17, 131; Soc. 79, 1076; C. 1901, I, 96, 583; Meldola und Hay, Soc. 95, 1378; C. 1909, II, 1051; Meldola und Reverdin, Soc. 97, 1204; C. 1910, II, 453.

³⁾ Proc. Roy. Soc. London 71, 155; C. 1903, I, 393.

⁴⁾ D. R.-P. Nr. 101778 (C. 1899, I, 1175).

⁵⁾ In der Literatur ist der Schmp. 50° angegeben.

0.2462 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.0996 g H₂O.

C₇H₈O₃N₂. Ber. C 49.97, H 4.79.

Gef. » 49.66, » 4.52.

Bei der Methoxylbestimmung der Base zeigte es sich, daß kochende Jodwasserstoffsäure ungewöhnlich langsam den Äther verseift.

I. 0.2494 g Sbst. gaben nach 1½-stündigem Kochen 0.2631 g AgI. —
II. 0.2541 g Sbst. gaben nach 2-stündigem Kochen 0.2222 g AgI entsprechend
I. OCH₃ 13.93, II. OCH₃ 11.55.

C₇H₈O₃N₂. Ber. OCH₃ 18.45.

Ein längeres Kochenlassen liefert immer noch neue Mengen Silberjodid.

Trotz dieser auf den ersten Blick auffallenden Erscheinung könnte man annehmen, daß die Methoxylgruppe leicht verseifbar sei, aber das sofort abgespaltene Jodmethyl wandere an die *ortho*- oder *para*-ständige Aminogruppe, welche erstere durch die Reduktion der Jodwasserstoffsäure entstanden ist, und von hier aus nur langsam abgespalten werde. Da jedoch ein 10- und mehrstündiges Erhitzen der Base mit konzentrierter Salzsäure im Chlorwasserstoffstrom am Wasserbade keine Verseifung bewirkte, steht die schwere Verseifbarkeit der Methoxylgruppe im *o*-Nitro-*p*-aminoanisol außer Zweifel.

Es wurde auch ein direkter Konstitutionsbeweis der Base, der bisher nicht erbracht worden ist, ausgeführt. Wird das Chlorid¹⁾ der Base nach der allgemein anwendbaren Methode von Hantzsch und Johem in das Diazoniumchlorid übergeführt und dieses mit Methylalkohol einige Stunden lang gekocht, so erhält man fast quantitativ *o*-Nitro-anisol vom richtigen Siedepunkt.

0.2144 g Sbst.: 0.4326 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₇H₇O₃N. Ber. C 54.88, H 4.61.

Gef. » 55.03, » 4.76.

Das Acetyl-*p*-amino-*o*-nitro-anisol erhält man leicht beim Auflösen der Base in heißem Essigsäureanhydrid. Aus Wasser umkrystallisiert, gelbe Nadelchen. Schmp. 153°.

0.1776 g Sbst.: 0.3349 g CO₂, 0.0719 g H₂O.

C₉H₁₀O₄N₂. Ber. C 51.40, H 4.79.

Gef. » 51.43, » 4.53.

Diazotierung des *p*-Amino-*o*-nitro-anisols. Es wurden je 10 g des Sulfates in 30 ccm Wasser eingetragen, dazu 5 g Schwefelsäure gegeben, mit Eis abgekühlt und bei raschem Turbinieren Kaliumnitrit-Lösung zufließen gelassen. Die erhaltene Diazonium-Lösung wurde entweder längere Zeit am Wasserbade erhitzt oder am Rückflußkühler gekocht. Es entweicht Stickstoff und ein braunes, amorphes Pulver setzt sich zu Boden. Es wurde abfiltriert. Das Filtrat gab ausgeäthert nur geringe Menge *o*-Nitro-phenol. Das amorphe Produkt löst sich nur in Aceton leicht auf und wird aus dieser Lösung mit

¹⁾ Das Sulfat ist nicht geeignet, da das entsprechende Diazoniumprodukt nicht fest werden will.

Tetrachlorkohlenstoff als amorphes Pulver wieder ausgefällt. Es ist mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure acetylierbar, das Acetylprodukt jedoch ist ebenfalls amorph.

Der Vorgang beim Diazotieren und nachherigem Zersetzen der Diazoniumgruppe, um das Hydroxyl einzuführen, wurde auf das mannigfachste variiert, immer wurde das gleiche, amorphe Produkt erhalten. Geringe Mengen eines gelben, bei 78° schmelzenden Produktes, das vielleicht der 3-Nitro-hydrochinon-monomethyläther war, wurden beim langsamen Zersetzenlassen des Diazoniumsalzes in schwach alkalischer Lösung erhalten; den größten Teil machte wieder der amorphe Stoff aus.

Etwas verschieden verläuft die Zersetzung, wenn man die saure Diazoniumsalz-Lösung bei Zimmertemperatur längere Zeit (einige Tage) stehen läßt; man bemerkte einen vorwiegend amorphen Niederschlag, in dem vereinzelt schöne, gelbe Krystallblättchen auftreten, welche, wie unten gezeigt wird, *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol sind.

Man erhält vorwiegend das genannte *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol, wenn man das *p*-Amino-*o*-nitro-anisol zwischen 70—80° diazotiert.

Es wurden 10 g des Sulfates¹⁾ in 600 ccm Wasser, dem 40 g Schwefelsäure zugesetzt worden sind, zerteilt und auf 70—80° bis zur Lösung erwärmt. Man läßt hierauf bei starkem Rühren eine konzentrierte Kaliumnitrit-Lösung zufließen, solange bis etwa 5 Minuten lang die salpetrige Säure nachweisbar bleibt. Dann wird zum Sieden erhitzt und die Lösung nach dem Filtrieren rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Aus dem klaren Filtrat scheidet sich manchmal sofort in schönen, gelben Blättchen das *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol aus (3.3 g). Die Mutterlauge scheidet dann noch während mehrerer Tage dieselben Blättchen neben größerer Menge des amorphen Produktes aus. Die gesamte Ausbeute an dem *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol beträgt etwa 4 g.

Häufiger tritt der Fall auf, daß nicht sofort nach dem Abfiltrieren und Abkühlen Krystallisation auftritt, sondern erst nach sechs und mehr Stunden einsetzt und dann mehrere Tage lang andauert. Freilich tritt in so einem Falle eine größere Menge des amorphen Produktes auf. Den gesammelten Niederschlag schüttelt man, nach dem Trocknen bei 100°, mit Aceton, das bei Zimmertemperatur nur den amorphen Anteil leicht mit dunkelroter Farbe auflöst, während die Blättchen fast vollständig rein zurückbleiben. Man krystallisiert das erhaltene *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol einigemal aus siedendem Aceton oder Wasser²⁾ um.

¹⁾ Man kann auch das Hydrochlorid nehmen, der Verlauf ist derselbe.

²⁾ Ein unreines Produkt läßt sich aus Wasser nur mit großen Verlusten umkrystallisieren, da es sich unter Stickstoff-Entwicklung beim Erhitzen zersetzt. Ein reines Produkt zeigt zwar auch diese Zersetzung, doch ist diese bedeutend geringer. Man wird daher lieber zuerst Aceton zum Umkrystallisieren nehmen.

Das *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol explodiert scharf bei 168° unter starkem Knall, wobei in der Regel das Schwefelsäurebad, in dem der Explosionspunkt bestimmt wurde, in Trümmer ging. Ebenso tritt Explosion durch Schlag ein. Es ist in konzentrierter Schwefelsäure und sogar in konzentrierter, rauchender Salpetersäure glatt löslich und scheidet sich, wenn auch nicht ganz quantitativ, beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ab. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure (1.7 g) bewirkte unter starker Erwärmung Stickstoff-Entwicklung. In heißem Wasser ist das *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol löslich, längeres Kochen bewirkt unter Stickstoff-Entwicklung Zersetzung. Es scheidet sich dabei eine braune, vollkommen amorphe Masse ab, die beim Erhitzen am Platinblech verpufft.

Von den organischen Lösungsmitteln ist das *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenol nur in siedendem Aceton und Alkohol löslich, vollkommen unlöslich ist es in Äther und Benzol.

Bei 100° läßt es sich tagelang aufbewahren, ohne an Gewicht abzunehmen. Gegen Licht scheinen die gelben Blättchen etwas empfindlich zu sein, da sie sich nach einiger Zeit stark braun färben.

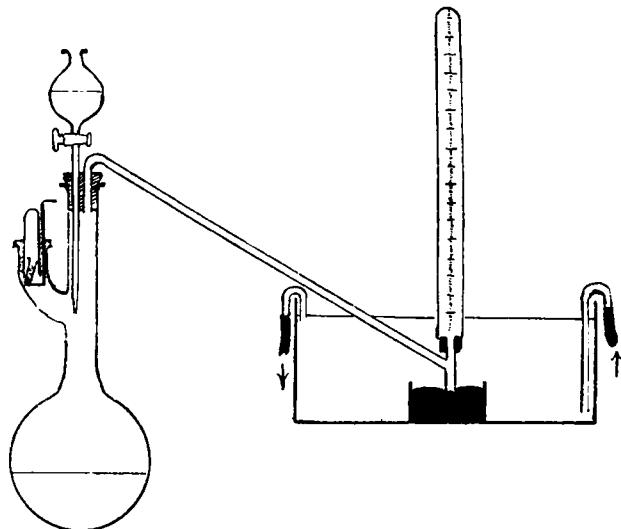
Da von vornherein eine Verbrennung des *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenols wegen der ungemein starken explosiven Eigenschaft unausführbar war, wurde die Substanz nur auf ihren Stickstoffgehalt hin analysiert. Da aber eine direkte Bestimmung nach Dumas ebenfalls zur Explosion Veranlassung gab, habe ich den Stickstoffgehalt folgendermaßen gefunden. Zuerst wurde der beim Behandeln des Nitro-diazoniumphenols mit Kalilauge frei werdende Stickstoff bestimmt und dann in einer andren Probe nach dem Zersetzen mit Kalilauge die Lösung eingedampft und davon die Stickstoffbestimmung in der gewöhnlichen Weise nach Dumas ausgeführt. Die Summe der gefundenen Prozentgehalte gibt den Gesamtprozentgehalt an Stickstoff des Nitro-diazoniumphenols.

1. Bestimmung des Diazostickstoffs. Ich will den benutzten Apparat näher beschreiben, da er bei ähnlichen Bestimmungen mit Vorteil benutzt werden kann. Er besteht aus einem Rundkolben mit einem seitlichen Ansatz zur Aufnahme des abgewogenen Diazoniumphenols, einem Tropftrichter und einem capillaren Gasentbindungsrohr, das mit dem unteren Teil des T-Stückes in ein Gläschen, das mit Quecksilber gefüllt ist, eintaucht, der obere Teil ragt unter das Eudiometerrohr und trägt einen Stopfen, an welchen letzteres angesetzt wird. Zur Kühlung muß beständig kaltes Wasser in die Wanne einfließen.

In den Rundkolben wurden etwa 150 ccm Wasser gegeben, man setzt den oberen Stopfen mit dem Tropftrichter, dessen Stiel ganz mit Wasser gefüllt ist, und der Gasentbindungsrohre auf.

In den seitlichen Ansatz wird das Gläschen mit dem abgewogenen Diazoniumphenol in der aus der Abbildung zu ersehenden Weise eingeführt.

Nun wird das Wasser im Kolben zum Sieden erhitzt, bis die ganze Luft aus dem Apparat vertrieben ist, was man mit einem Probierröhrchen leicht entscheiden kann. Ist dies der Fall, wird das Gläschen mit der Substanz durch Wegdrehen des Kupferdrahtes in das siedende Wasser fallen gelassen.



Es beginnt sofort eine kleine Stickstoffentwicklung. Man läßt dann durch den Tropftrichter tropfenweise 10-prozentige Kalilauge zufließen. Gleich beim Einfallen der ersten Tropfen Lauge zersetzt sich das Diazoniumsalz fast momentan; nach wenigen Minuten ist die Gasentwicklung beendet.

Die gefundenen Zahlen stimmen genügend gut überein.

I. 0.2015 g Sbst.: 28.0 ccm N (23°, 738 mm). — II. 0.1876 g Sbst.: 25.3 ccm N (20°, 741 mm). — III. 0.2058 g Sbst.: 28.0 ccm N (21°, 747 mm).
($C_6H_3O_3N$) N_2 . Ber. N 16.9. Gef. N I. 15.11, II. 14.94, III. 15.13. M. 15.06.

Es wird also bis auf etwa 2 % der ganze Diazostickstoff mit Kalilauge in Freiheit gesetzt.

2. Bestimmung des durch Kalilauge nicht in Freiheit gesetzten Stickstoffs. Es wird eine abgewogene Menge des *o*-Nitro-diazoniumphenols mit wäßriger Natronlauge in einem Becherglas vom Diazostickstoff befreit und die blutrote, alkalische Lösung unter beständigem Darüberleiten von Kohlensäure eingedampft. Der Rückstand wird hierauf mit wenig Wasser gelöst, von ausgeglühtem Kupferoxyd aufsaugen gelassen, und dann wird im Vakuum über Schwefelsäure die ganze Masse getrocknet, die hierauf unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln gepulvert und quantitativ in die Stickstoffröhre gebracht wird.

I. 0.2486 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 748 mm)
II. 0.2687 g Sbst.: 26.5 ccm N (18°, 742 mm) } über KOH (1 : 1).
III. 0.3097 g Sbst.: 31.5 ccm N (17°, 744 mm)

Gef. N I. 11.12, II. 11.29, III. 11.72. M. 11.37.

Die Summe der beiden Mittel ergibt 26.43 % N. $C_6H_3O_3N_3$. Ber. N 25.46.

Wird das *o*-Nitro-diazoniumphenol mit Methyl- oder Äthylalkohol (in beiden Fällen verläuft die Reaktion ziemlich gleich) mehrere Tage gekocht, so erhält man nach vollständiger Lösung und Abdestillieren des Alkohols einen Rückstand, der bei der Wasserdampf-Destillation in zwei Teile zerlegt wird. Im flüchtigen Teil befindet sich reines *o*-Nitro-phenol, im nichtflüchtigen eine amorphe Substanz, die in Kalilauge mit blutroter Farbe löslich ist. 3 g des *o*-Nitro-diazoniumphenols lösten sich erst nach 5-tägigem, ununterbrochenem Sieden in Methylalkohol auf und gaben 1.34 g *o*-Nitro-phenol und 0.43 g der amorphen Substanz. Rascher verläuft die Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge, doch wird bedeutend weniger *o*-Nitrophenol, aber entsprechend mehr von der amorphen Substanz erhalten.

Man erhält das beschriebene *o*-Nitro-diazoniumphenol auch so, daß man das *o*-Nitro-*p*-aminoanisol in Eisessig mit Amylnitrit diazotiert, mit Äther das reine Diazoniumsalz (Chlorid) fällt und dieses in Wasser löst, worin es bis auf einen sehr kleinen Teil (etwa 7 %) leicht löslich ist. Erwärmt man die Lösung, so tritt unter Abspaltung der Methylgruppe Bildung des Diazoniumphenols ein, das sich in Blättchen auszuschcheiden beginnt.

Sehr bemerkenswert ist die folgende Bildung des *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenols. Löst man das Diazoniumchlorid des *p*-Amino-*o*-nitroanisols in Essigsäureanhydrid und erwärmt in einem Ölbad auf 80°, so beginnen sich nach 1—2 Stunden die schönen gelben Blättchen des Nitro-diazoniumphenols auszuschneiden. Die Ausbeute ist quantitativ. Sie haben denselben scharfen Zersetzungspunkt bei 168° wie die auf den anderen Wegen dargestellten.

Wird die Lösung des Diazoniumchlorids in Eisessig zum Sieden erhitzt, so werden nur amorphe Produkte erhalten.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

208. Kurt Heß und Friedrich Wissing: Über neue Umsetzungen in der Pyrrol-Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. naturw.-mathem. Fakultät d. Universit. Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 11. April 1914.)

Gelegentlich einer synthetischen Arbeit, über die bald von dem einen von uns zu berichten sein wird, war die Frage von Bedeutung, ob bei der Einwirkung von Grignardschem Reaktiv auf den Pyrrolkern das Stickstoffatom an der Umsetzung beteiligt ist oder nicht.