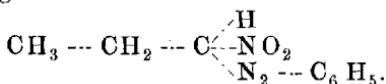


den verhalten. Das Derivat des normalen Propyls muss noch saure Eigenschaften zeigen:



Der Versuch bestätigte dies; es zeigte sich, dass das (primäre) Nitropropylazobenzol, wie die Aethanverbindung, der es äusserst ähnlich ist, eine orangefarbene, krystallisierte Säure ist.

Die Darstellung aus salpetersaurem Diazobenzol und in 1 Aeq. Kali gelösten primären Nitropropan geschah ganz in der oben angegebenen Weise. Aus seiner Kalilösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Substanz als copiösen, flockigen, orangegelben Niederschlag. Die Substanz löst sich leicht in siedendem Alkohol, die Lösung erstarrt beim Erkalten fast völlig zu einem Magma dunkelorangefarbener, breiter Nadeln, die einen lebhaften Glanz zeigen.

Die Krystalle schmelzen bei 98—99° C. zur orangerothen Flüssigkeit, die sich erst in höherer Temperatur unter Gasentwickelung zersetzt, in Alkalien lösen sie sich mit intensiv rother Farbe.

Im gesammten chemischen Verhalten gleicht die Substanz den schon beschriebenen Repräsentanten dieser Körperlasse.

In concentrirte Schwefelsäure gestreut, löst sich die Verbindung mit prächtig violett rother Farbe, die noch schneller als bei der Nitroäthanverbindung schmutzig wird.

Wie man sieht, zeigt die Propylverbindung mit dem Aethan-derivate in allen Stücken die grösste Aehnlichkeit, viel geringere mit den kirschoreten Krystallen der Methanverbindungen; ist aber von der Isopropylverbindung, welche ein goldgelbes, in Alkalien unlösliches Oel bildet, in jeder Hinsicht verschieden.

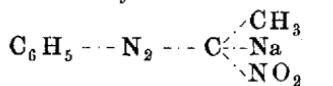
108. J. Barbieri: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In ihrer Abhandlung über das Nitroäthylazophenyl beschrieben die Hrn. V. Meyer und Ambühl¹⁾ eine Anzahl von Salzen, die dargestellt wurden, um die Basicität dieser Säure zu bestimmen. Dies wurde indessen nicht erreicht, da es den Verfassern nicht gelang, neutrale Salze zu erhalten, sondern, wie auch die Versuchsbedingungen geändert wurden, stets basische und krystallwasserreiche Salze entstanden. Die inzwischen von Prof. V. Meyer gemachte Beobachtung, dass die neutralen Natronsalze in Wasser und namentlich in Alkalien

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1073.

schwer löslich sind, gab nun das Mittel der Reindarstellung der neutralen Salze an die Hand. Versetzt man die rothe Lösung des Nitroäthylazophenyl in Kali mit starker, wässriger Natronlauge, so entsteht sogleich ein dicker, schön orangerothe Niederschlag. Derselbe wird durch Filtration mittelst des Faltenfilters von dem grössten Theil der Lauge befreit, dann mit wenig Wasser ein oder zweimal gewaschen, darauf auf ein Saugfilter gebracht und mit soviel Wasser, als zum Entfernen der Natronlauge nöthig ist, ausgewaschen. Bei diesen Operationen geht natürlich ein Theil des Niederschlages in Lösung, allein man erhält so das neutrale Natronsalz leicht in reinem Zustande. Dasselbe bildet eine orangefarbene, aus kleinen Blättchen bestehende Krystallmasse, ist frei von Krystallwasser und entspricht der Formel:



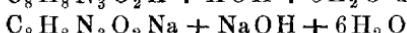
Berechnet.

Na 11.44

Gefunden.

11.18

Es ist auffallend, und wohl nur durch die Schwerlöslichkeit des neutralen Neutralsalzes zu erklären, dass grade bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkali das neutrale, 1 Na enthaltende Salz gebildet wird, während doch bei Anwendung von selbst weniger, als der theoretischen Menge alkoholischen Kalis oder Natrons, stets die basischen, noch ein weiteres Molekül KOH oder NaOH enthaltenden Salze



erhalten werden.

Nitroäthylazoparatoly.

Reines Paratoluidin wurde auf die mehrfach erwähnte Art in verdünnter, wässriger Lösung in das salpetersaure Diazosalz übergeführt, und die Lösung mit Nitroäthanolium gefällt. Die Isolirung und Reindarstellung (durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol) des so entstehenden Azokörpers geschieht wie bei der analogen Benzolverbindung.

Das Nitroäthylazoparatoly bildet prächtige, orangerothe Prismen, die einen charakteristischen Stahlglanz zeigen. Mit dem (isomeren) Nitropropylazophenyl sowie dem Nitroäthylazophenyl zeigt es die grösste Aehnlichkeit. Es schmilzt bei 133° C. unter Gasentwicklung. In concentr. Schwefelsäure gestreut, giebt der Körper eine prächtige, fuchsinrothe Lösung, ähnlich der der Benzolverbindung, deren Farbe ebenfalls sehr rasch schmutzig wird. Aehnlich der Benzolverbindung ist die Substanz nicht sehr beständig. Ein ausgezeichnet schön krystallisiertes Präparat, das sich mehrere Monate völlig unverändert erhalten hatte, zersetze sich plötzlich zu einer dunklen Harzmasse. In Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich, liefert es Alkalosalze, die den früher

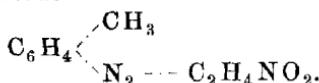
beschriebenen sehr ähnlich sind. Die wässrige Lösung des Natronsalzes gibt folgende Niederschläge:

- Mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ gelb,
 - HgCl_2 dunkler gelb,
 - AgNO_3 rotbraun (bald schwarz werdend),
 - $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ gelbroth,
 - CuSO_4 gelb,
 - ZnCl_2 gelb.

Die Analyse der reinen, aus Alkohol krystallisierten Säure ergab:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| C | 55.95 | 55.40 |
| H | 5.69 | 5.90 |
| N | 21.76 | 22.06 |
| O | 16.60 | |
| | 100.00. | |

Die Formel ist sonach:



Das der eben beschriebene Verbindung isomere

Nitroäthylazoorthotolyl

wird in der gleichen Art aus Orthotolidin bereitet. Es zeigt sich indessen bei der Darstellung gegenüber der der bisher beschriebenen Verbindungen, bei welchen alle Erscheinungen einander vollkommen gleichen, ein Unterschied, insofern die Verbindung bei der Abscheidung aus der noch nicht reinen Salzlösung leicht harzig wird. Auch war es nötig die Lösung des Diazosalzes vor Zusatz der Kaliumnitroäthanlösung von einer schmierigen Abscheidung durch Filtration zu befreien. Aber hier gelingt die Abscheidung des neutralen Natriumsalzes mit ganz besonderer Leichtigkeit, da dasselbe nicht nur in Alkalien, sondern selbst in reinem Wasser sehr schwierig löslich ist.

Die Kalilösung der Säure, selbst wenn sie sehr verdünnt ist, gibt mit Natronlauge einen prächtigen, aus lebhaft goldglänzenden Flittern bestehenden Niederschlag. Wird dieser filtrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, so stellt er das reine, neutrale Natriumsalz dar, dessen Analyse ergab:

| Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NaN}_3\text{O}_2$. | Gefunden. |
|---|-----------|
| Na 10.69 | 10.35. |

Die freie Säure wird aus ihren Salzlösungen durch verdünnte Schwefelsäure als gelber Niederschlag gefällt, welcher, aus Alkohol umkrystallisiert, orangefarbene, breite Nadeln vom Schmelzpunkte 87—88° C. bildet. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit schön rother, nach kurzer Zeit verschiedener Farbe. Die Fällungen, welche

das Natriumsalz mit den schweren Metallsalzen giebt, gleichen den bei der Paratolyverbindung erhaltenen, nur sind die rothen Flocken des Silbersalzes von schönerer und feurigerer Nuance. Beide Tolylverbindungen färben Seide ebenso wie die Benzolverbindung.

An dieser Stelle möchte ich noch eine Beobachtung über das Verhalten der gemischten Azokörper gegen Ammoniak mittheilen. Dieselben lösen sich, wie schon früher angeführt, in wässrigem Ammoniak mit rother Farbe, doch kann man so das neutrale Ammoniaksalz nicht erhalten. Ueberlässt man nämlich eine, mit möglichst wenig überschüssigem Ammoniak bereitete Lösung von Nitroäthylazophenyl der freiwilligen Verdunstung, so erstarrt sie in Kurzem zu einem Magma orangefarbener, glänzender Blättchen, die indess nicht ein Ammonsalz, sondern die freie Säure darstellen, welche also Ammoniak nicht fest und nur in der Lösung zu binden vermag.

Ueber die Einwirkung von Brom sowie Zinn und Salzsäure auf Nitroäthylazophenyl habe ich einige Versuche angestellt, welche indessen die Mittheilungen von V. Meyer und Ambühl nicht erweitern. Auch Schwefelammonium reducirt die Verbindung, doch war das Reduktionsprodukt nicht rein zu erhalten. In Bezug auf das schon von V. Meyer und Ambühl untersuchte Verhalten gegen Salzsäure allein ist noch anzuführen, dass auch verdünnte Salzsäure die Substanz beim Kochen unter Stickstoffentwicklung zersetzt, und dass hierbei bei 2 Versuchen 9.53 und 10.32 pCt. Stickgas erhalten wurden.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

109. F. Hallmann: Nitroäthan und Diazonitrobenzol.

(Eingegangen am 11. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Um den einerseits vom Nitroäthan, anderseits vom Nitranilin sich ableitenden gemischten Azokörper darzustellen, bereitete ich Metanitranilin (aus gewöhnlichem Dinitrobenzol), um es zunächst nach der bei den vorstehenden Arbeiten angewandten Methode in sein Diazoderivat überzuführen. Es zeigte sich nun bei der genau wie in den früheren Fällen ausgeführten Behandlung, ein etwas abweichendes Verhalten. Während sonst die verdünnte Lösung eines Amins in 2 Aequiv. Salpetersäure auf Zusatz von verdünnter Kaliumnitritlösung klar bleibt oder sich höchstens leicht trübt, scheidet die Lösung des Nitranilins hierbei sogleich einen reichlichen hellgelben Niederschlag ab¹⁾. Dieser Niederschlag wurde durch Filtration ent-

¹⁾ Die Amidobenzoësäure zeigt ein ähnliches Verhalten.