

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 ab<sup>1)</sup>. Dieser Niederschlag wurde durch Filtration ent-

<sup>1)</sup> Die Amidobenzoësäure zeigt ein ähnliches Verhalten.

fernt, das Filtrat enthält nunmehr das salpetersaure Metadiaznitrobenzol in Lösung.

#### Untersuchung des Niederschlags.

Der gelbe Niederschlag, mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bildet ein zartes, leichtes, sehr elektrisches Pulver. Gegen Lösungsmittel verhält er sich sehr indifferent. In Alkohol sehr schwer löslich, wird er von Aether, Chloroform, Eisessig etc. so gut wie gar nicht aufgenommen.

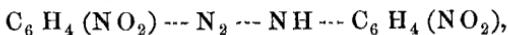
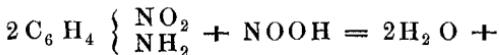
Der Schmelzpunkt liegt bei 175—176° C.; gleichzeitig findet Zersetzung statt.

Der Körper ist indifferenter Natur, er ist in Säuren und Alkalien ebenso unlöslich wie in Wasser.

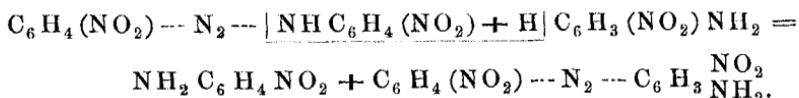
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	50.17	49.8	50.62
H	3.10	3.60	3.91
N	24.40		23.94
O	22.33		
	100.00		

Der Körper hat sonach die Formel  $C_{12}H_8N_5O_4$ , und da er aus Nitranilin und salpetriger Säure entsteht, so war zu vermuthen, dass er das dem Diazoamidobenzol entsprechende Dinitrodiazoamidobenzol  $C_6H_4(NO_2)\cdots N_2\cdots NH\cdots C_6H_4(NO_2)_2$  sei. Mit dieser Annahme steht nun sein chemisches Verhalten keineswegs im Einklang, denn es gehen ihm alle charakteristischen Eigenschaften eines Diazokörpers ab. So entwickelt er beim Kochen mit Wasser, mit Salzsäure, mit Alkalien keinen Stickstoff, ja selbst nicht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° im zugeschmolzenen Rohr. Die Beständigkeit desselben macht es wahrscheinlich, dass diese, dem Dinitrodiazoamidobenzol isomere Substanz zu diesem in demselben Verhältniss steht, wie das Amidoazobenzol zum Diazoamidobenzol, d. h. es dürfte in der obigen Reaction sich wohl zunächst Dinitrodiazoamidobenzol gebildet haben, nach der Gleichung:



das sich aber unter den Bedingungen des Versuchs (zumal bei Gegenwart von überschüssigem Nitranilinsalz) sogleich in der nämlichen Art, wie das gewöhnliche Diazoamidobenzol, isomerisirt:



Die Substanz wäre demnach wohl als Dinitroamidazobenzol aufzufassen. Die nähere Untersuchung dieses mit so grosser Leichtigkeit sich bildenden Körpers bleibt vorbehalten. Sehr leicht und in grosser Menge bildet sich derselbe, wenn man auf 2 Mol. Nitranilin (in Alkohollösung) und 1 Mol.  $\text{HNO}_3$ , 1 Mol. Kaliumnitrit reagieren lässt.

Die, wie oben beschrieben bereite Lösung des salpetersauren Diazonitrobenzols wurde mit verdünnter wässriger Lösung von Nitroäthankalium gefällt, durch Zufügen von Kalilauge die gefällte Säure in Lösung gebracht und die filtrirte Lösung wieder mit Schwefelsäure ausgefällt. Man erhält so die Säure:



mit Leichtigkeit rein.

Dieselbe bildet ein gelbes Pulver, das sich in Alkalien mit rother Farbe löst, und auch in heissem Alkohol leicht löslich ist.

Die Analyse der aus heissem Alkohol umkristallisierten Säure ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	42.88	42.86
H	3.57	4.01.

Auch diese Substanz zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes aus, welches aus der rothen Kalilösung durch Zusatz von Natronlauge als orangefarbener Niederschlag gefällt wird, das sich aber durch Auswaschen mit nicht mehr als der nöthigen Menge Wasser, in welchem es sich doch immer nicht unerheblich löst, nicht rein erhalten liess. Die wässrige Lösung des Natronsalzes giebt mit den Salzen der schweren Metalle folgende Niederschläge:

- Mit  $\text{AgNO}_3$  . . . . . dunkelrothbraun,
- $\text{CuSO}_4$  . . . . . grünlichgelb,
- $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  . . . gelb.

#### Einwirkung von Zinn und Salzsäure.

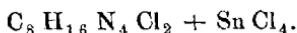
Durch Kochen mit Salzsäure wird der soeben beschriebene Azokörper zwar, wie die übrigen ihm analogen Substanzen zersetzt, allein es gelingt trotzdem, ihn mittelst Zinn und Salzsäure glatt zu reduciren, da dies Gemisch schon bei ganz mässiger Erwärmung einwirkt, bei welcher Salzsäure allein wirkungslos ist. Die Verbindung wurde gepulvert, mit granulirtem Zinn vermischt und mit Salzsäure (spec. Gew. 1.12) bis zum völligen Verschwinden des gelben Körpers sehr vorsichtig digerirt. Nach Verdünnung mit Wasser und Entzinnen mit Schwefelwasserstoff erhält man ein salzaures Salz, das sich beim Eindampfen zersetzt. Auch die mit Natronlauge aus dem Chlorhydrat freigemachte

Base ist unbeständig und hinterbleibt beim Verdunsten des ätherischen Extracts (offenbar zersetzt) als brauner Syrup. Dagegen lässt sich das Zinndoppelsalz rein erhalten, wenn man die mittelst Zinn und Salzsäure erhaltene Lösung vom Zinn abgießt und, unter Kühlung mit Eis, mit Salzsäure sättigt. Das Salz fällt hierbei als weisser krystallinischer Niederschlag aus, der mit rauchender Salzsäure gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Das Zinn ist in dem Salze als  $\text{Sn Cl}_4$  vorhanden, da  $\text{H}_2\text{S}$  dasselbe rein hellgelb fällt.

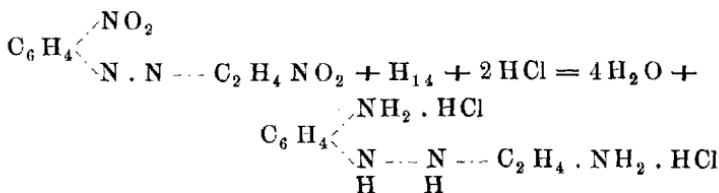
Die Analyse des Salzes ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	19.23	19.00
H	3.21	3.51
N	11.22	10.87
Cl	42.56	42.02
Sn	28.65	23.48.

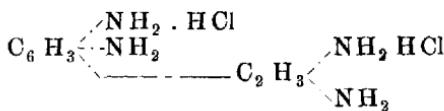
Hiernach hat die Substanz die Formel:



Die Entstehung des Salzes erfolgt wohl nach der Gleichung:



Ob indessen dem Salze wirklich die Constitution eines Hydrazins zukommt, oder ob, wie bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol, sogleich die der Benzidinbildung entsprechende Umlagerung zu:



stattgefunden hat, bleibt noch dahingestellt. Die Diacidität macht indessen die erstere Formel wahrscheinlicher.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.