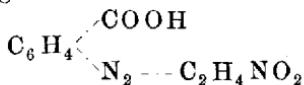


110. Heinrich Wald: Diazobrombenzol und Nitroäthan.

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

In der Absicht, ein carboxylhaltiges Derivat aus der Klasse der gemischten Azoverbindungen zu erhalten, habe ich das Diazoderivat der Amidobenzoësäure auf Nitroäthankingalium einwirken lassen. Es war mir indessen unmöglich, den so entstehenden Körper, ohne Zweifel



rein zu halten, da ich kein Mittel fand, ihn von der stets gleichzeitig entstehenden Diazoamidobenzoësäure zu trennen. Die einfache Trennung von den Diazoamidokörpern durch blosses Lösen in Kali, die bei den vorher beschriebenen gemischten Azokörpern sofort zum Ziele führt, konnte hier, da auch das Diazoamidoderivat sauer ist, selbstverständlich nicht gelingen.

Viel leichter gelang die Darstellung eines bromhaltigen Abkömmlings des Azonitroäthylphenyls.

Parabromanilin (Schmelzp. 63°) geht, in 2 Aeq. Salpetersäure gelöst, und dann mit Kaliumnitrit vermischt, leicht in Diazosalz über, welches in der mehrfach beschriebenen Art mit Kaliumnitroäthan behandelt, sogleich die erwartete Azoverbindung giebt. Selbst bei Arbeiten in sehr verdünnter Lösung scheidet sich das Kalisalz als voluminöser schön braunrother krystallinischer Niederschlag ab, der zur Auflösung noch eines ziemlich reichlichen Wasserzusatzes bedarf.

Aus der filtrirten Kalilösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Verbindung als rein gelben Niederschlag, welcher filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus heissem wässrigen Alkohol umkrystallisiert wird. Die Substanz bildet ziegelrothe, glänzende Krystallchen, die auch in Aether, Eisessig, Chloroform u. s. w. löslich sind. Der Schmelzpunkt des Körpers (rasch erhitzt) liegt 135—138°, gleichzeitig findet Zersetzung statt. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich der Körper schon unter 100°.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gesättigt roth-violetter, nicht beständiger Farbe.

Die Formel ist die erwartete:



Das schön krystallisierte Kaliumsalz erhält man am besten rein durch Zusatz von conc. Kalilauge zur warmen wässrig-alkoholischen Lösung der Säure und Erwärmung bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit rothen Nadeln, die mittelst der Saugpumpe filtrirt, mit nicht mehr als der nötigen Menge Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden.

Die Analyse ergab den für die Formel:

Br	NO ₂	
C ₆ H ₄ --- N ₂ --- C ₂ H ₃ K	berechneten Kaliumgehalt	
Berechnet.	Gefunden.	
K 13.23	13.75	

Die Lösung des Kaliumsalzes giebt folgende Niederschläge:

- mit AgNO₃ tief orange, schnell sich schwärzend,
 - Pb(C₂H₃O₂)₂ hellroth,
 - CuSO₄ grüngelb.

Ich bin mit einer eingehenden Untersuchung dieses Körpers beschäftigt.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer.

111. Paul Fries: Notiz über Nitromethan.

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

Durch Veränderung meines Wohnortes genöthigt, meine Arbeiten abzubrechen, möchte ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung über eine von mir beobachtete merkwürdige Reaction des Nitromethans machen.

Versetzt man Nitromethan mit alkoholischer Natronlauge, so erstarrt dasselbe bekanntlich zu einem weissen Krystallbrei des Natriumsalzes. Wird nun die Mischung im Wasserbade erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein und man erhält 2 Schichten, die obere enthält wesentlich Alkohol und wenig Natriumverbindungen, die untere, braunefärbte enthält ein Natriumsalz gelöst. Nach dem Abgiessen der oberen Schicht und Erkalten erstarrt die untere zu grossen braunen Krystallen. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol werden diese gereinigt und in Form mehr als Zoll langer, feiner glänzender Spiesse erhalten, die nur noch schwach gefärbt sind. Diese Krystalle sind ein Natronsalz, welches beim Erhitzen heftig explodirt und im Gegensatz zum Natriumnitromethan vollkommen luftbeständig ist. Seine wässrige Lösung giebt mit Ag-, Hg-, Cu-, Pb- u. s. w. Salzen charakteristisch gefärbte Niederschläge. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Natriumsalzes giebt an Aether eine sehr schön krystallisirende, leicht zersetzbare stickstoffhaltige Säure ab. Das Natriumsalz giebt, wie die Natriumderivate des Nitromethans und seiner Homologen, mit salpeter-saurem Diazobenzol einen gemischten Azokörper, welcher sich in orange farbenen Flocken abscheidet. Diese krystallisiren aus Alkohol in prachtvollen, zu Drüsen vereinigten Prismen, die einen stahlblauen Glanz haben, bei 168° unter Gasentwicklung schmelzen und stärker