III.

Anhydrisirung salpetersaurer Aminbasen zu Nitraminen (Diazosäuren);

von *Ernst Hoff*.

Wie *Bamberger*¹⁾ vor längerer Zeit beobachtet und bereits mitgetheilt hat, lassen sich die Nitrate von Aminen mittelst Essigsäureanhydrid in Diazosäuren (Nitramine) und Wasser zerlegen — eine Reaction, welche vollkommen analog ist der Anhydrisirung der Acetate zu Acylaminen:

Die Bedeutung dieser Reaction für die Beurtheilung des Nitrirungsmechanismus von Aminbasen ist bereits von *Bamberger* erörtert worden. Auf Veranlassung des Genannten habe ich den Anhydrirungsprocess bei einer grösseren Anzahl aromatischer Nitrate durchgeführt und so den Bereich seiner Gültigkeit festgestellt. Beim α - und β -Naphthylaminnitrat trat die erwartete Reaction nicht ein.

Die Höhe der Ausbeute an Diazosäuren ist abhängig von der Beständigkeit der jedesmaligen Säure, genauer gesagt, von deren Isomerisationstendenz²⁾; daher um so grösser, je mehr negative Substituenten das verwendete Nitrat enthält; beim Anilin selbst, ebenso beim o- und p-Toluidin ist sie minimal,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 399 und 535.

²⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

erheblich reichlicher bei halogenirten und am grössten bei o- und p-nitrirten Anilinsalzen. Salpetersaures m-Nitranilin liefert verhältnissmässig wenig Nitrodiazobenzolsäure, entsprechend der Thatsache, dass die Nitrogruppe, in m-Stellung eingeführt, den Charakter des Anilins weniger beeinflusst, als wenn sie in o- oder p-Stellung eintritt.

Neben den Diazosäuren entstehen bei der genannten Reaction die Acetylderivate der verwendeten Basen, kernnitrirte Amine bezw. deren Acetylalkömmlinge, ferner geringe Mengen Diazoniumsalze, durch Einwirkung der ebenfalls erzeugten salpetrigen Säure gebildet; infolge der Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze findet man in einzelnen Fällen auch Phenole. Bei der Anhydrisirung o- und p-nitrirter salpetersaurer Salze wurden im Kern nitrirte Aminbasen entsprechend grösserer Stabilität der entsprechenden Diazosäuren nicht angetroffen.

Ich habe durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaure Amine folgende Diazosäuren dargestellt:

1) Diazobenzolsäure $C_6H_5(NH.NO_2)$	6) o-Nitrodiazobenzolsäure
$C_6H_4(NO_2)(NH.NO_2)$
2) o-Diazotoluolsäure
$C_6H_4(CH_3)(NH.NO_2)$	7) m-Nitrodiazobenzolsäure
$C_6H_4(NO_2)(NH.NO_2)$
3) p-Diazotoluolsäure
$C_6H_4(CH_3)(NH.NO_2)$	8) p-Nitrodiazobenzolsäure
$C_6H_4(NO_2)(NH.NO_2)$
4) p-Bromdiazobenzolsäure
$C_6H_4(Br)(NH.NO_2)$	9) m-Nitro-o-diazotoluolsäure
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH.NO_2)$
5) p-Chlor-o-nitrodiazobenzolsäure
$C_6H_3(Cl)(NO_2)(NH.NO_2)$	10) m-Nitro-p-diazotoluolsäure
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH.NO_2)$

Alle diese Nitramine sind ihren Eigenschaften nach mit den im hiesigen Institut durch Oxydation der entsprechenden Diazotate resp. Isodiazotate erhaltenen Säuren identisch gefunden worden.

p-Chloranilinnitrat wird — wie Bamberger und Stin-
gelin festgestellt haben — durch Essigsäureanhydrid nicht in

p-Chlordiazobenzolsäure, sondern in deren Nitroderivat übergeführt:

Dass das Reactionsproduct o-Nitro-p-chlordiazobenzolsäure ist, stellten die Genannten fest, indem sie es durch Oxydation von Iso-p-chlor-o-nitrodiazobenzolkalium darstellten und mit der aus p-Chloranilinnitrat erhaltenen Säure identificirten. (Vergl. den experimentellen Theil.)

Das Besondere dieses Falles besteht also darin, dass die Anhydrisirung von einer Nitrirung begleitet wird.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures Anilin.

Man fügt zu 10 g feingepulvertem und scharf getrocknetem Anilinnitrat unter dauernder Eiskühlung ganz allmählich das Dreifache der berechneten Menge Essigsäureanhydrid im Verlaufe von etwa 24 Stunden hinzu. Das Salz löst sich langsam unter Braunfärbung; Erwärmung oder Gasentwicklung darf nicht eintreten. Bei allzu rascher Zugabe verharzte die Substanz, bisweilen verpuffte sie sogar; das Gleiche beobachtete man, als erwärmt wurde. Nach vollendeter Lösung ist der Process beendet. Ein im Kolbenhalse angebrachter Streifen von Jodkaliumstärkepapier zeigt die Entstehung salpetriger Säure an, welche infolge einer Dissociation der Salpetersäure resp. ihres Anhydrids auftritt.

Der aus einer rothbraunen Flüssigkeit bestehende Gefässinhalt, in welchem mittelst R-Salz die Anwesenheit von Diazoniumsalz festgestellt werden kann, wird unter Kühlung in überschüssige, ziemlich starke Natronlauge gegossen, eine halbe Stunde mit derselben unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten von einem harzigen Rückstande filtrirt. Das der alkalischen Lösung durch Aether Entziehbare wird mit

dem Harz vereinigt³⁾ und mit Wasserdampf destillirt; dabei erhält man

o-Nitranilin, *p*-Nitranilin, Anilin.

Die erste der drei Substanzen krystallisirt theils in der Vorlage, theils im Kühler aus in Form der bekannten, orange-rothen Nadeln; der im Wasser verbleibende Rest wird mit Aether gesammelt. Einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle genügt, um es auf constanten Schmelzpunkt, 71,5°, zu bringen.

0,2245 g gaben 41 ccm Stickgas bei 16° und 729 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5N_2O_2$	
N	20,00	20,31

Im wässrigen Filtrat des *o*-Nitranilins finden sich *Anilin* — mittelst Chlorkalk und als Acetanilid (Schmelzp. 115°) leicht identificirbar — und Spuren von *p*-Nitranilin. Die Hauptmenge des letzteren ist im Kolben zurückgeblieben und lässt sich durch siedendes Wasser (Thierkohle) entziehen. Es wurde durch den Schmelzp. (147°) und nach Reduction mit Zink und Salzsäure durch die typischen *p*-Diaminreactionen identificirt.

Diazobenzolsäure, $C_6H_5.NH.NO_2$,

findet sich in der von den Aminbasen befreiten alkalischen Flüssigkeit⁴⁾, aber in so minimaler Menge, dass sie nicht bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt werden konnte; sie wurde daher durch bekannte Reactionen als solche erkannt.

Der Ertrag an der Säure ist darum so gering, weil sie sich unter den Versuchsbedingungen fast vollständig in *o*- und *p*-Nitranilin umlagert; von ersterem wurden 3 g, von letzterem

³⁾ Der entsprechende Antheil der Reactionsproducte wird im Folgenden stets als A bezeichnet.

⁴⁾ Sie wurde nach Bamberger's Angaben (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 472; **27**, 363) auf die Diazosäure verarbeitet.

4,3 g erhalten. Lagert man fertige Diazobenzolsäure um⁵⁾, so ist das Mengenverhältniss von o- zu p-Nitranilin etwa 8:1.

Als an Stelle von Essigsäureanhydrid concentrirte Schwefelsäure zur Anhydrisirung benutzt wurde, entstand selbstverständlich gar keine Diazobenzolsäure; man erhielt aus 10 g Anilinnitrat 2 g o- und 4 g p-Nitranilin.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures p-Toluidin.

Der beim Eintragen des Reactionsproductes in Natronlauge entstehende Niederschlag (A) ist in diesem Falle nicht harzig, sondern wohlkrystallisirt. Nachdem ihm durch kalte verdünnte Salzsäure p-Toluidin (0,6 g) entzogen ist, wird er wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Er erweist sich als *p*-Acettoluid (Schmelzp. 147°).

0,3002 g gaben 25,7 ccm Stickgas bei 13° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{11}ON$	
N	9,39	9,53

Die nach Entfernung der Acetylverbindung hinterbleibende Mutterlauge giebt an Aether *m*-Nitro-*p*-toluidin,

ab, das zuerst in unscharf schmelzenden, orange gefärbten Kry-
stallen erhalten wurde, dann aber durch Umkrystallisiren aus
kochendem Wasser auf den constanten Schmelzp. 115—116°
gebracht werden konnte.

0,2631 g gaben 45,5 ccm Stickgas bei 22° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_8N_2O_3$	
N	18,42	18,68

p-Diazotoluolsäure

wird auf gleiche Art wie Diazobenzolsäure der alkalischen Flüssigkeit entzogen und kann leicht in reinem Zustande isolirt

⁵⁾ Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 490; **27**, 364.

werden. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen oder dünne Nadeln; Schmelzp. 52—53°. Die Eigenschaften stimmen genau mit denen des von Bamberger (Privatmittheilung) erhaltenen Oxydationsproductes des Isodiazotoluolkaliums überein.

Ausbeute aus 10 g Nitrat: 0,15 g Diazotoluolsäure — 0,6 g Toluidin — 5,2 g Acettoluid — 1,6 g Nitrotoluidin.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures o-Toluidin.

Verarbeitung genau wie beim Anilinnitrat. Bei kurzer Dauer der Dampfdestillation von A geht o-Toluidin über mit winzigen Mengen m-Nitro-o-toluidin,

dessen Hauptmenge gemischt mit o-Acettoluid zurückbleibt und sich aus der kochend heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten zum Theil ausscheidet; der noch in Lösung befindliche Rest wird dadurch von dem beigemengten Acettoluid getrennt, dass man die ätherische Lösung beider erschöpfend mit Salzsäure extrahirt, die nur die nitrirte Base aufnimmt.

m-Nitro-o-toluidin,

Schmelzp. 127—128°. Liefert mit Zink und Salzsäure eine Lösung, welche die typischen p-Diamin-Eigenschaften zeigt.

0,1605 g gaben 27,7 ccm Stickgas bei 23° und 732 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	
N	18,42	18,60

o-Acettoluid.

Gereinigt durch Krystallisation aus kochendem Wasser; Schmelzp. 107°.

0,3502 g gaben 31,2 ccm Stickgas bei 20° und 727 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	
N	9,39	9,68

m-Nitro-*o*-kresol,

Die alkalische Lösung enthält hauptsächlich diese Substanz neben äusserst geringen Mengen *o*-Diazotoluolsäure, welche durch ihre Reactionen identificirt wurde. Man krystallisirt das Gemisch aus kochendem Ligroin um, wobei das Nitrokresol (Schmelzp. 69—70°) rein auskrystallisirt; das in der Lösung verbleibende Gemisch zerlegt man annähernd, indem man seiner ätherischen Lösung durch mehrmaliges Schütteln mit Natriumbicarbonat die Diazosäure entzieht.

0,1001 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 21° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$	
N	9,14	9,41

Ausbeute aus 10 g Nitrat: 0,4 g Nitrokresol — 2,3 g Nitrotoluidin — 2,8 g Acettoluid — unwägbare Mengen Diazotoluolsäure.

**Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures
p-Bromanilin.**

Der durch Eintragen der Acetanhydrid-Lösung in Natronlauge entstehende Niederschlag wird mit dem Rückstande des aus dem alkalischen Filtrate gewonnenen Aetherextractes zusammen der Wasserdampfdestillation unterworfen (A). Aus dem übergehenden Theil lässt sich durch Ausschütteln mit Aether

p-Brom-*o*-Nitranilin,

isoliren, welches aus kochendem Wasser (Thierkohle) umkrystallisirt, orangegelbe Nadeln bildet, bei 111—111,5° schmilzt und mit Zink und Salzsäure reducirt die charakteristischen Reactionen der *o*-Diamine liefert. Im Kolbenrückstande verbleibt

p-Bromacetanilid.

Weisse Nadeln; Schmelzp. 165—166°.

0,1775 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 20° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C_8H_8BrNO	
N	6,54	6,76

Die von den genannten Substanzen befreite alkalische Lösung enthält

p-Bromdiazobenzolsäure,

Sie krystallisirt aus Ligroin in glänzend weissen Nadeln, schmilzt bei 102° und hat sich identisch mit dem von Bamberger und Stiegelmann⁶⁾ früher aus *p*-Bromdiazotoluol dargestellten Präparate erwiesen.

I. 0,2194 g gaben 0,2636 CO₂ und 0,0476 H₂O.

II. 0,2106 g „ 0,2559 CO₂ „ 0,0477 H₂O.

III. 0,2522 g „ 0,2169 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_6H_5N_2O_2Br$	I.	II.	III.
C	33,18	32,77	33,13	—
H	2,30	2,36	2,51	—
Br	36,86	—	—	36,59

Silbersalz. Weisser, käsiger Niederschlag.

0,3577 g gaben 0,1181 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4BrN_2O_2Ag$	
Ag	33,33	33,01

Ausbeute aus 10 g Nitrat: 1,2 g Bromdiazobenzolsäure — 1,6 g Bromnitranilin — 2,3 g Bromacetanilid.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures *p*-Nitranilin.

Verarbeitung wie in den vorhergehenden Fällen, nur wurde der durch Natronlauge erzeugte Niederschlag und der Rückstand des Aetherextractes (A) in diesem Falle nicht mit Wasserdampf destillirt, sondern aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise 2,5 g *p*-Nitranilin.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1260.

p-Nitrodiazobenzolsäure,

fällt beim Ansäuern der alkalischen (zuvor ausgeätherten) Flüssigkeit direct in fast reinem Zustande aus. Schmelzp. 110—111°, genau wie bei der von Bamberger und Dietrich aus *p*-Nitroisodiazobenzolkalium mittelst Ferridcyankalium erhaltenen Säure⁷⁾.

0,2623 g gaben 54,5 ccm Stickgas bei 16° und 729 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$	
N	22,95	23,11

In mit concentrirter Schwefelsäure versetztem Eisessig lagert sie sich allmählich in Dinitranilin,

vom Schmelzp. 175° um.

Ausbeute aus 10 g Nitrat: 4,6 g Nitrodiazobenzolsäure — 2,5 g unverändertes Nitranilin.

Hiernach empfiehlt sich das Verfahren zur Darstellung des Nitramins.

**Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures
o-Nitranilin.**

Bei kurzer Dampfdestillation von A verflüchtigt sich unverändertes o-Nitranilin (3 g), während dessen Acetylverbindung (Schmelzp. 78°) im Rückstande verbleibt.

0,1062 g gaben 15,3 ccm Stickgas bei 18,5° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	
N	15,55	15,58

o-Nitrodiazobenzolsäure,

Sie ist aus der alkalischen Lösung leicht isolirbar, krystallisirt in glänzend gelben Nadeln, schmilzt bei 65,5° und

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1253.

hat einen auffallend süßen Geschmack. Mit dem von Bamberger und Voss dargestellten Oxydationsproducte von o-Nitroisodiazobenzolkalium⁸⁾ ist sie identisch.

I. 0,2552 g gaben 0,3659 CO₂ und 0,0689 H₂O.

II. 0,1392 g „ 30 ccm Stickgas bei 20° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₆ H ₅ N ₃ O ₄	I.	II.
C	39,34	39,10	—
H	2,73	3,00	—
N	22,95	—	23,23

In ihrer ätherischen Lösung mittelst Salzsäuregas umgelagert, liefert die Säure das Dinitranilin,

vom Schmelzp. 138°. Letzteres zeigt — vermuthlich aus Gründen der „Raumbehinderung“ — weder die für Dinitraniline charakteristische Rothfärbung mit alkoholischem Kali, noch giebt es durch Reduction eine Lösung, welche die Eurhodinreaction gegenüber Phenanthrenchinon erkennen lässt.

Ausbeute aus 10 g Nitrat: 2,8 g Nitrodiazobenzolsäure — 4,3 g Nitracetanilid — 3,5 g unverändertes Nitranilin.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures m-Nitranilin.

A lässt sich durch Dampfdestillation in m-Nitranilin, das leicht übergeht, und zurückbleibendes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges m-Nitracetanilid (Schmelzp. 142°) zerlegen. Säuert man die vom letzteren befreite alkalische⁹⁾ Lösung an, so geht bei nunmehrigem Ausäthern

m-o-Dinitrophenol,

in den Auszug. Durch Krystallisation aus Petroläther wird es in gelben Nadeln erhalten; Schmelzp. 143—144°.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1256.

⁹⁾ Es ist sehr merkwürdig, dass Herr Hoff diese saure Substanz in dem Antheil A gefunden hat. Bamberger.

0,1542 g gaben 22 ccm Stickgas bei 19° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4N_2O_3$	
N	15,21	15,61

m - Nitrodiazobenzolsäure,

Die Säure, in gewohnter Weise isolirt, krystallisirt aus kochendem Ligroin (worin sie schwer löslich ist) oder aus Benzol-Ligroin in schwach gelblichen Nadeln, schmilzt bei 92°¹⁰⁾ und ist — wie nach bekannten Erfahrungen zu erwarten war — viel mehr zur Umlagerung geneigt, als die beiden Stellungsisomeren; daher zeigt sie auch die „Diazosäurereaction“ (Gelbfärbung beim Aufkochen mit Mineralsäuren). Sie ist identisch mit dem Nitramin, welches Prof. Bamberger (nach einer Privatmittheilung) durch Oxydation von diazotirtem *m*-Nitrانilin mit alkalischem Ferridcyankalium erhalten hat.

I. 0,1275 g gaben 0,1826 CO₂ und 0,0286 H₂O.

II. 0,1098 g „ 23,5 ccm Stickgas bei 18° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_6H_5O_4N_3$	I.	II.
C	39,34	39,06	—
H	2,73	2,50	—
N	22,95	—	23,22

Silbersalz. Weisser Niederschlag, in kochendem Wasser leicht löslich, beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirend.

0,2357 g gaben 0,0869 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4AgN_3O_4$	
Ag	37,24	36,86

¹⁰⁾ Die Angabe 86—87° (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 401) beruht auf einer ungenauen Beobachtung von mir. Herr Prof. Bamberger hat später festgestellt, dass der Schmelzpunkt der aus diazotirtem *m*-Nitrانilin hergestellten Säure bei 92° liegt, was ich für das mittelst Acetanhydrid erhaltene Präparat bestätigte. Hoff.

Bleisalz. Schwach gelbe Flocken, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und daraus in weissgelben Nadeln krystallisirend.

0,2877 g gaben 0,1533 PbSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₈ N ₆ O ₈ Pb	
Pb	36,14	36,34

Die Säure verwandelt sich bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig in einen gelben Körper, der nach der Destillation mit überhitztem Wasserdampf und dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 154° schmilzt. Er stellt vermuthlich das Dinitranilin,

dar, denn er färbt sich mit alkoholischem Kali roth und ist zu einem Producte reducirbar, welches mit Phenanthrenchinon die Eurhodinreaction zeigt.

In den petrolätherischen Mutterlaugen dieses Körpers befindet sich eine zweite Substanz, die nicht bis zum constanten Schmelzpunkt, der ungefähr bei 117° liegt, gereinigt werden konnte; die erwähnten Farbreactionen sind diesem Körper nicht eigen. Möglicherweise liegt das *Dinitranilin*,

vor.

Ausbeute aus 10 g Nitrat: 0,3 g Nitrodiazobenzolsäure — 0,4 g Nitracetanilid — 0,5 g Dinitrophenol — 3,2 g unverändertes Nitranilin.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures m-Nitro-o-toluidin.

A enthält neben unverändertem m-Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 127—128°) m-Nitro-o-kresol. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 93—94°. Man trennt beide Verbindungen durch Natronlauge, nachdem sie zuvor durch kochendes Wasser vom Harz befreit sind.

m-Nitro-*o*-diazotoluolsäure,

Sie fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung in prächtig gelben Nadeln aus und schmilzt bei 103°; mit dem von Bamberger und Seitz dargestellten Oxydationsproducte des Iso-*m*-nitro-*o*-diazotoluolkaliums¹¹⁾ ist sie identisch. Nach ihren Eigenschaften ist sie der *p*-Nitrodiazobenzolsäure sehr ähnlich.

Durch Eisessig-Schwefelsäure lagert sich die Säure bei längerem Stehen in Di-*m*-dinitro-*o*-toluidin,

um — grüngelbe, schimmernde Krystalle vom Schmelzp. 209° bis 210°, welche sich mit alkoholischem Kali röthen und deren mit Zink und Salzsäure hergestellte Lösung beim Erwärmen mit Phenanthrenchinon Eurhodinreaction zeigt.

I. 0,241 g gaben 46,5 ccm Stickgas bei 16° und 719 mm Druck.

II. 0,1003 g „ 20 ccm Stickgas bei 18° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$	I.	II.
N	21,32	21,17	21,68

Ausbeute aus 7 g Nitrat: 3,8 g Nitrodiazotoluolsäure — 0,2 g Nitrokresol — 2 g unverändertes Nitrotoluidin.

Die Methode eignet sich vortrefflich zur Darstellung der Diazosäure.

**Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures
m-Nitro-*p*-toluidin.**

Bei der Dampfdestillation von A verflüchtigt sich unverändertes Nitrotoluidin (Schmelzp. 115 — 116°) unter Hinterlassung der entsprechenden Acetylverbindung, welche dem kochend heiss filtrirten Rückstande durch Aether entzogen und durch nacheinander folgende Krystallisation aus Alkohol und Wasser gereinigt wird. Schmelzp. 94—95°.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1255.

Durch Ansäuern und Ausäthern des nichtflüchtigen Theiles von A ¹²⁾ erhält man eine braune Schmiere, welche sich durch Umlösen aus heissem Lignoïn in gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 33—34° — *m*-Nitro-*p*-kresol — verwandeln lässt.

m-Nitro-*p*-diazotoluolsäure,

Wie bisher aus der ursprünglichen alkalischen Lösung isolirbar; bildet glänzend gelbe Nadeln, schmilzt bei 79—80°, besitzt aber — im Gegensatze zu der analog gebauten *o*-Nitrodiazobenzolsäure — keinen süßen Geschmack. Sie ist identisch mit dem von Bamberger und Voss dargestellten Nitramin ¹³⁾.

I. 0,1273 g gaben 0,1994 CO₂ und 0,0455 H₂O.

II. 0,1618 g „ 31,8 ccm Stickgas bei 17° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	I.	II.
C	42,64	42,71	—
H	3,55	3,89	—
N	21,32	—	21,42

Salzsäuregas, in die ätherische Lösung des Nitramins eingeleitet, lagert dasselbe in Dinitrotoluidin,

um, dessen Schmelzpunkt bei 167—167,5° liegt. Wie nach dem Verhalten der Nitraniline mit analoger Stellung der Nitro- und Amidogruppen zu erwarten war, färbt sich auch dieser Körper mit alkoholischem Kali nicht roth; ebenso wenig giebt seine durch Zink und Salzsäure erhaltene Lösung mit Phenanthrenchinon die Eurhodinreaction.

0,1606 g gaben 32,5 ccm Stickgas bei 22° und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₇ N ₃ O ₄	
N	21,32	21,62

¹²⁾ Hinsichtlich der Thatsache, dass Herr Hoff diesen sauren Körper in A fand, gilt meine frühere Fussnote. Bamberger.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1257.

Ausbeute aus 10 g Nitrat: 4,2 g Nitrodiazotoluolsäure — 0,8 g Nitracetoluid — 0,3 g Nitrokresol — 2,2 g unverändertes Nitrotoluidin.

Das Anhydrisirungsverfahren eignet sich sehr gut zur Darstellung des Nitramins.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures p-Chloranilin.

Bei der Destillation mit Wasserdampf von A geht

p-Chlor-o-nitranilin,

über; orangegefärbte Nadeln¹⁴⁾; Schmelzp. 115°; zeigt nach der Reduction durch Zink und Salzsäure typische o-Diaminreactionen.

0,2375 g gaben 35 ccm Stickgas bei 14,5° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{ClN}_2$	
N	16,23	16,40

Im Rückstande der Dampfdestillation findet sich — theils frei, theils als Natriumsalz¹⁵⁾ —

p-Chloracetanilid.

Das Natriumsalz krystallisirt auf Aetherzusatz aus.

I. 0,0933 g gaben 0,1930 CO₂ und 0,0382 H₂O.

II. 0,1414 g „ 11 ccm Stickgas bei 15° und 729 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_8\text{H}_8\text{OClN}$	I.	II.
C	56,63	56,41	—
H	4,71	4,55	—
N	8,26	—	8,69

¹⁴⁾ Herr Stingelin, welcher den Versuch von Herrn Hoff wiederholte, erhielt statt dieser Base die Acetylverbindung derselben vom Schmelzp. 100—101°, siehe die Dissertation von Stingelin „Beiträge zur Kenntniss der Diazosäuren“ (Basel 1896), Seite 28.

¹⁵⁾ Eine sehr merkwürdige Beobachtung, welche Herr Stingelin nicht gemacht hat, als er den Versuch wiederholte. Bamberger.

p-Chlor-*o*-nitrodiazobenzolsäure,

Die ursprüngliche alkalische Lösung ergibt — in bekannter Weise aufgearbeitet — ein aus erkaltendem Ligroin in glänzenden, *gelben* Nadeln krystallisirendes Nitramin, das bei 107—108° schmilzt und nach Versuchen des Herrn Stingelin nicht, wie man erwarten sollte¹⁶⁾, *p*-Chlordiazobenzolsäure, sondern deren Nitroderivat von der Formel

ist. Analyse von Herrn Stingelin:

- I. 0,1685 g gaben 0,1146 AgCl.
 II. 0,1225 g „ 0,0830 AgCl.
 III. 0,1231 g „ 20 ccm Stickgas bei 16° und 736 mm Druck.
 IV. 0,1136 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 18° und 737 mm Druck.
 V. 0,1428 g „ 0,1698 CO₂ und 0,0247 H₂O.
 VI. 0,1216 g „ 0,1441 CO₂ „ 0,0252 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₃ N ₃ O ₄ Cl	Gefunden	
C	33,1	32,43	32,32
H	1,84	1,92	2,30
N	19,26	18,31	19,10
Cl	16,32	16,77	16,72

Ausbeute aus 10 g Nitrat: 1,3 g Chlornitrodiazobenzolsäure — 3,2 g Chlornitranilin — 3,1 g Chloracetanilid.

Ein Beweis, dass das vorliegende Nitramin *p*-Chlor-*o*-nitrodiazobenzolsäure ist, liegt in der von Herrn Stingelin festgestellten Thatsache, dass es sich — längere Zeit bei 0° in

¹⁶⁾ und wie Herr Hoff irrthümlich in seiner Dissertation (Seite 30) angegeben hat. *p*-Chlordiazobenzolsäure, welche man leicht durch Oxydation von *p*-Chlorisodiazobenzolkalium erhält, bildet weisse Nadeln vom Schmelzpt. 81—82° (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1261).
 Bamberger.

einer mit concentrirter Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung befindlich — umlagert in das von Körner auf anderem Wege erhaltene ¹⁷⁾

p-Chlor-*o,o*-dinitranilin,

Orange gelbe, seidenglänzende Nadeln; Schmelzp. 144—145°.

0,1176 g gaben 20,9 cem Stickgas bei 18° und 726 mm Druck.

Berechnet für

Gefunden

N

19,31

19,50

Kochende Kalilauge zerlegt — wie in Uebereinstimmung mit Körner's Angaben festgestellt wurde — das Chlordinitranilin in Ammoniak und *p*-Chlor-*o,o*-dinitrophenol vom Schmelzpunkt 80—81°.

Ein weiterer Beweis, dass das aus *p*-Chloranilinnitrat entstehende Nitramin vom Schmelzp. 107—108° nitrirte *p*-Chlor-diazobenzolsäure ist, liegt in der Identität ¹⁸⁾ derselben mit dem Oxydationsproducte des *p*-Chlor-*o*-nitrodiazobenzolkaliums und ferner in der Identität ¹⁸⁾ mit dem Körper, welcher bei dem folgenden Versuche erhalten wird.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures *p*-Chlor-*o*-nitranilin.

1 g des Salzes wurde bei 0° langsam und in kleinen Portionen mit 1,5 g Essigsäureanhydrid versetzt. Auch in diesem Falle ist die Entstehung von salpetriger Säure und von Diazoniumsalz zu constatiren. Aufarbeitung wie in analogen Fällen.

Aus A wird *p*-Chlor-*o*-nitroacetanilid erhalten; gelbe Nadeln, Schmelzp. 100—101°.

I. 0,1050 g gaben 12,4 cem Stickgas bei 16° und 725 mm Druck.

II. 0,1000 g „ 0,0679 AgCl.

¹⁷⁾ Siehe Jahresber. Fortschr. der Chemie 1875, 352.

¹⁸⁾ Auch diese beiden Thatsachen wurden von Bamberger und Stingelin festgestellt. Vergl. die Dissertation des Letzteren, Basel 1896.

	Berechnet für $C_8H_7N_3O_3Cl$	Gefunden	
		I.	II.
N	13,11	13,10	—
Cl	16,80	—	16,55

Die alkalische Flüssigkeit liefert beim Ansäuern die oben beschriebene p-Chlor-o-nitrodiazobenzolsäure vom Schmelzp. 107° bis 108° in einer Ausbeute von 54,35 pC. der Theorie.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die beiden Naphtylaminnitrate.

Sie führte nicht zur Bildung der α - oder β -Diazonaphtalinsäure, welche früher durch Oxydation der Isodiazotate im hiesigen Laboratorium erhalten worden sind. Man erhielt nur neben unverändertem Ausgangsmaterial die betreffenden Acetylverbindungen. Auch lässt sich in keinem von beiden Fällen die Entstehung von Diazoniumsalzen nachweisen.

Aus 10 g α -Naphtylaminnitrat wurden erhalten: 2,5 g unverändertes Naphtylamin — 5,7 g α -Acetnaphthalid (Schmelzpunkt 159°).

Aus 10 g β -Naphtylaminnitrat: 2,8 g unverändertes Naphtylamin — 6,1 g β -Acetnaphthalid (Schmelzp. 132°).