klärung dieses Vorganges als einer einfachen Oxydationswirkung der salpetrigen Säure, bez. Reductionswirkung des Phenylhydrazins am nächsten liegt, so wird zur endgültigen Entscheidung dieser Frage noch die Untersuchung der bei der Reaction gebildeten Gase erforderlich sein. Auch nach dieser Richtung hoffe ich bald in der Lage zu sein, die Natur der beobachteten Umsetzung weiter aufzuklären.

Dresden, Technische Hochschule, Laboratorium für Färbereichemie und Färbereitechnik.

Ueber die Diazotirung des Anilins bei Gegenwart von Essigsäure oder ungenügender Menge Salzsäure;

von

J. Altschul.

Bei Gelegenheit vorstehender Untersuchung war es von Interesse, festzustellen, wie die Diazotirung des Anilins mittelst Natriumnitrit verläuft, wenn — statt der vorschriftsmässigen zwei Moleküle Mineralsäure — Essigsäure oder ungenügende Menge Mineralsäure, z. B. Salzsäure angewendet werden. Obgleich es bekannt ist, dass bei ungenügender Säuremenge die Bildung von Diazoamidokörpern eintritt, so fand ich doch über den quantitativen Verlauf der unvollkommenen Diazotirung keine Angabe in der Litteratur und gebe deshalb kurz die Resultate meiner bezüglichen Versuche wieder.

1. Diazotirung von essigsaurem Anilin.

9,5 Grm. Anilin und 15 Grm. Eisessig wurden in Wasser gelöst und auf 1 Lit. aufgefüllt.

Je 10 Ccm. dieser etwa $\frac{1}{10}$ -normalen Lösung wurden unter Kühlung mit 0,5 Ccm. Nitritlösung (16 Grm. Nitrit in 100 Ccm. enthaltend) diazotirt, wobei vor Zufügung des Nitrits folgende Zusätze gemacht wurden:

a) kein Zusatz, b) + 0,5 Grm. Eisessig, c) + 1 Grm. Eisessig. Die auf 1 Mol. Anilin bei den einzelnen Ansätzen zur Verwendung kommenden Mengen Essigsäure berechnen sich danach bei:

a) auf ca. $2\frac{1}{2}$ Mol., b) ca. 11 Mol., c) ca. 19 Mol., d) ca. 36 Mol.

Nach beendeter Diazotirung wurden die Ansätze in je 15 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salzlösung unter Zusatz von Kochsalzlösung und Ammoniak eingegossen und das unverbrauchte R-Salz mit-
telst $\frac{1}{10}$ -Diazotoluollösung zurücktitirt.

Es wurden hierzu erfordert bei

a) 13 Ccm., b) 5,1 Ccm., c) 5,0 Ccm., d) 4,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ -Diazotoluol,
also waren verbraucht:

2 Ccm., 9,9 Ccm., 10,0 Ccm., 10,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz.

Nun wurden 10 Ccm. derselben Anilinslösung unter Zusatz von 1 Ccm. Salzsäure (1,19) mit 0,5 Ccm. Nitritlösung in nor-
maler Weise diazotirt, die Lösung sodann

eingegossen in 16 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz,

zurücktitirt 5,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ -Diazotoluol,

also waren verbraucht 10,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz.

Danach ergibt sich folgendes Resultat:

In etwa 1procent. Lösung wird Anilin bei Gegenwart von					
ca. $2\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure zu	19,6	$\frac{6}{10}$			
„ 11 „ „ „	97	„			} in Diazobenzol übergeführt.
„ 19 „ „ „	98	„			
„ 36 „ „ „	100	„			

2. Diazotirung von Anilinsalz ohne Zusatz freier Säure.

a) 1,3 Grm. reines Anilinsalz ($\frac{1}{100}$ -Mol.) wurden in 10 Ccm. Wasser gelöst, dazu 5 Ccm. Nitritlösung (16 Grm. Nitrit in 100 Ccm. enthaltend) zugefügt. Die Flüssigkeit, welche Diazo-
amidobenzol abscheidet, wurde auf 100 Ccm. aufgefüllt, filtrirt und 10 Ccm. des Filtrates in 15 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz eingegossen (unter Zufügung von Kochsalzlösung und Ammoniak). Zurück-
titirt wurden sodann 11,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ -Diazotoluol. Also waren
verbraucht 3,2 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz statt 10 Ccm.

b) 10 Ccm. der vorigen Anilinsalzlösung wurden auf 100 Ccm. aufgefüllt, davon 10 Ccm. (= 0,13 Grm. Anilinsalz) mit 0,5 Ccm. Nitritlösung versetzt und sodann in 15,1 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz ein-
gegossen. Zurücktitirt wurden 13,1 Ccm. $\frac{1}{10}$ -Diazotoluol, also
waren verbraucht 2 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz statt 10 Ccm.

c) 10 Ccm. von Lösung b) (= 0,13 Grm. Anilinsalz) auf 100 Ccm. aufgefüllt, dazu 0,5 Ccm. Nitritlösung zugefügt und
sodann in 15 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz eingegossen. Zurücktitirt wurden

510 Walther: Zur Darstellung von Cyanamid.

13,9 Ccm. $\frac{1}{10}$ -Diazotoluol, also waren verbraucht 1,1 Ccm. $\frac{1}{10}$ -R-Salz statt 10 Ccm.

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich folgendes Resultat:

Anilin wird bei Gegenwart von 1 Mol. Salzsäure in					
ca. 10 procent. Lösung zu 32 %					} in Diazobenzol übergeführt.
„ 1 „ „ „ 20 „					
„ 0,1 „ „ „ 11 „					

Zur Darstellung von Cyanamid;

von

R. Walther.

Die Darstellung von Cyanamid nach Volhard-Baumann-Drechsel durch Entschwefelung des Thioharnstoffs ist ziemlich zeitraubend, um so mehr, da frisch gefälltes Quecksilberoxyd, das vollkommen von Alkali befreit werden soll, Verwendung findet. Um Quecksilberoxyd durch Auswaschen vollkommen alkalifrei zu machen, ist allein schon etliche Zeit erforderlich. Die Aufstellung dieser genauen Vorschrift beruht auf dem Glauben, dass Cyanamid gegen Alkali besonders empfindlich sei, aber dies ist in so hohem Maasse doch nicht der Fall, wie es aus der Volhard'schen Vorschrift herausgelesen werden könnte.

Um grössere Mengen von Cyanamid zu gewinnen, ist folgendes Verfahren von mir mit Erfolg angewendet worden:

Thioharnstoff wird von Bleihydroxyd bei Gegenwart von Alkali rasch und quantitativ entschwefelt.

Versetzt man eine wässrige Thioharnstofflösung mit Bleiacetatlösung, so tritt wohl eine geringe Dunkelfärbung, aber keine Fällung von Bleisulfid auf. Bei Zugabe von Alkali erscheint ein gelboranger Niederschlag, der sich bei einer Temperatur von 12°—15° nach und nach schwärzt, bei geringer Temperaturerhöhung aber sofort in Bleisulfid übergeht.

Versetzt man eine wässrige Thioharnstofflösung erst mit Alkali und fügt hierauf Bleiacetat hinzu, so findet die Umsetzung unter geringer Temperaturerhöhung rascher statt; es wurde constatirt, dass die Gegenwart des Alkalis durchaus keinen schädlichen Einfluss auf die Bildung des Cyanamids ausübt;