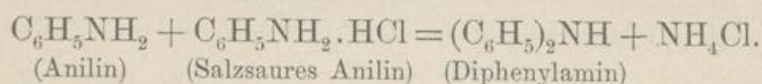


oximnatrium), welches die hinterbleibende Lösung dunkelrot färbt. Die salzsaure Lösung des Nitrosodimethylanilins wird durch Zinn oder Zinkstaub entfärbt, indem Reduktion zu p-Aminodimethylanilin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , eintritt. Die Nitrosoverbindung giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat p-Nitrodimehtylanilin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ .

#### 40. Diphenylamin: $C_{12}H_{11}N = (C_6H_5)_2NH$ .

*Litteratur:* De Laire, Girard, Chapoteaut, Ann. (1866) 140,346;  
Heumann, Anilinfarben (1888) 1,376.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

$3 \times 18$  g Anilin,  
 $3 \times 17$  g salzsaures Anilin.

In drei weiten Einschmelzröhren erhitzt man ein aus je 18 g Anilin und 17 g salzsaurem Anilin<sup>1)</sup> bestehendes Gemisch im Schiessofen 24 Stunden lang auf etwa 240°. Nach dem Erkalten öffnet<sup>2)</sup> man die Röhren, in welchen

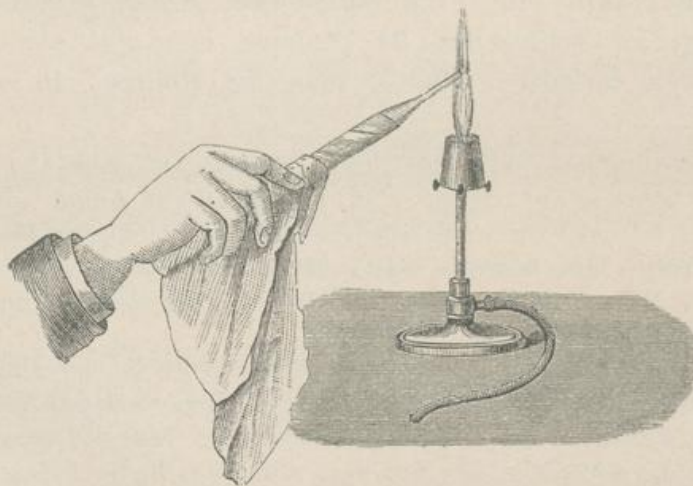
<sup>1)</sup> Besitzt man kein käufliches Präparat von salzsaurem Anilin, so stellt man es dar, indem man 2 Gewichtsteile Anilin unter Umrühren in 3 Gewichtsteile konzentrierte Salzsäure einfließen lässt, nach dem Erkalten das salzsaure Salz absaugt und auf dem Wasserbade trocknet. Weisse, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 192°.

<sup>2)</sup> Das Oeffnen von Einschmelzröhren geschieht im allgemeinen in der Weise, dass man das Glasrohr nach dem völligen Erkalten aus dem eisernen Rohre ein wenig herausgleiten lässt, den herausragenden Teil mit Ausnahme der Kapillare mit einem Tuche fest umwickelt und nun die äusserste Spitze der Kapillare unter einem Abzuge in der Flamme eines Bunsenschen Brenners zum Schmelzen erhitzt. Ist Druck vorhanden, so wird die Spitze aufgeblasen, und die Gase entweichen. Da Explosionen dabei vorkommen können, beobachte man die grösste Vorsicht.

kein Ueberdruck vorhanden ist, bringt den bräunlichen Inhalt, den man mit Hilfe eines Glasstabes auflockert, in eine grosse Porzellanschale und führt durch Zusatz von starker Salzsäure das gebildete Diphenylamin und überschüssige Anilin in ihre salzsauren Salze über, wobei ein grosser Ueberschuss von Salzsäure zu vermeiden ist. Fügt man nun das etwa 30fache vom Gewicht der verwendeten Salzsäure an heissem Wasser hinzu und rührt um, so geht das salzsaure Anilin und das Ammoniumchlorid in Lösung, während das salzsaure Salz des Diphenylamins dissoziiert wird und Diphenylaminbase abscheidet. Dieselbe sammelt sich theils am Boden der Schale als dunkles Oel an, theils schwimmt sie geschmolzen auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Beim Erkalten der letzteren wird das Diphenylamin fest. Es wird abgesaugt, mit Wasser zerrieben und ausgewaschen, auf porösem Porzellan getrocknet und ohne Kühler destilliert. Die letzten, stark braun gefärbten Tropfen des bei etwa

Herrscht, wie im obigen Beispiele, kein Ueberdruck im Rohr, so ist die Spitze mit einer Tiegeltzange abzubrechen. Statt das Glasrohr aus dem

Fig. 27.



eisernen Rohre nur teilweise herausgleiten zu lassen, kann man es auch, was minder vorsichtig ist, ganz herausnehmen, mit einem Tuche fest umwickeln und wie oben beschrieben aufblasen lassen (Fig. 27).



finden, trägt man nach und nach 25 g Anilin ein und erwärmt die Mischung darauf im Oelbade auf eine Temperatur von 180—190° so lange (etwa 4 Stunden), bis in einer Probe durch verdünnte Natronlauge kein Anilin mehr nachweisbar ist.

Giesst man das braun gefärbte, sirupartige Reaktionsprodukt unter Umrühren in kaltes Wasser, so scheidet sich die Sulfanilsäure als graues, krystallinisches Pulver ab, das durch wiederholtes Krystallisieren aus Wasser unter Zusatz von reiner Tierkohle gereinigt wird. — 25 g Anilin geben durchschnittlich 27—28 g Sulfanilsäure.

Man kann auch, analog dem in der Technik üblichen Verfahren, trockenes saures Anilinsulfat (aus 65 g Anilin und 75 g 92prozentiger Schwefelsäure) im Kolben in einem auf 215° gebrachten Oelbade 4—5 Stunden erhitzen (sogen. „Backprozess“) und so in vorzüglicher Ausbeute Sulfanilsäure erhalten. Allein dieselbe ist dann schwer aus dem Kolben herauszulösen, so dass man gewöhnlich genötigt ist, den Kolben zu zerschlagen und die zu einem harten Kuchen zusammengebackene Säure vor dem Umkrystallisieren zu pulvern. Das erste Verfahren ist daher beim Arbeiten im kleinen Masstabe vorzuziehen.

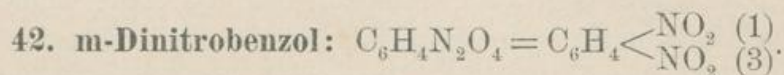
#### Eigenschaften:

Rhombische Tafeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und sehr rasch verwittern. Aus rauchender Salzsäure krystallisiert Sulfanilsäure wasserfrei. Bei 10° im 166fachen Gewicht Wasser löslich, leichter löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und in Aether. Verkohlt beim Erhitzen auf 280—300°.

Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Chinon. Bildet nur mit Basen, nicht mit Säuren, Salze. Dieselben krystallisieren meist gut und sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz,  $C_6H_4(NH_2)SO_3Na + 2H_2O$ , bildet grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln; technisch wichtig. Das Baryumsalz,  $(C_6H_4NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisiert in rhombischen Prismen. Beide Salze eignen

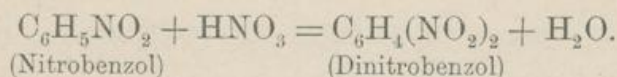
sich zur Ausführung von Krystallwasserbestimmungen als Uebungsanalysen.

Man prüfe die dargestellte Sulfanilsäure auf einen etwaigen Gehalt an Schwefelsäure (oder Anilinsulfat).



*Litteratur:* Deville, Ann. chim. phys. (1841) [3] 3,187; Muspratt, Hofmann, Ann. (1846) 57,214; Beilstein, Kurbatow, Ann. (1875) 176,43.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

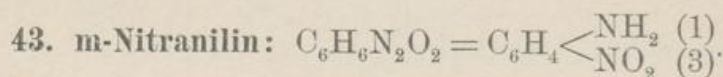
10 g Nitrobenzol,  
13,5 g konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,47,  
21 g absolute Schwefelsäure.

Zu einem Gemisch von 13,5 konzentrierter Salpetersäure (1,47 spez. Gew.) und 21 g absoluter, d. h. 100prozentiger Schwefelsäure (im Handel „Schwefelsäuremonohydrat“ genannt), das sich in einem etwa 100 ccm fassenden, offenen Kolben befindet, giebt man im Digestorium ohne abzukühlen allmählich 10 g Nitrobenzol und erhitzt das Gemisch am Steigrohr während  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde im siedenden Wasserbade unter recht häufigem Umschütteln. Die etwas erkaltete Mischung wird in dünnem Strahle unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wobei das gebildete m-Dinitrobenzol, gemengt mit etwas o- und p-Dinitrobenzol, sofort als dicke, schwach gelb gefärbte Krystallmasse ausfällt. Nach einigem Stehen wird es abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus heissem Alkohol krystallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schießt es in schwach gelben Nadeln an und ist frei von den Isomeren, die, gemengt mit wenig m-Dinitrobenzol, in der Mutterlauge bleiben. — Die Ausbeute

beträgt 12 g m-Dinitrobenzol = 88 Prozent der von der Theorie verlangten.

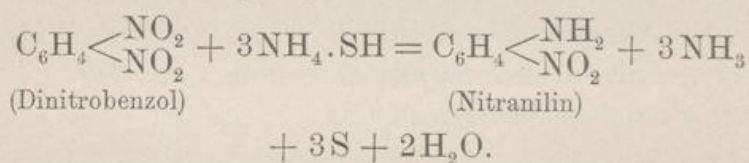
Eigenschaften:

Fast farblose, geruchlose, lange Nadeln. Schmelzpunkt  $90^{\circ}$ , Siedepunkt  $302^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol; bei  $20,5^{\circ}$  lösen 100 Teile Alkohol nur 3,5 Teile Dinitrobenzol. Erkennung von Dinitrothiophen im Dinitrobenzol wie im Mononitrobenzol (S. 93). Trennung von Dinitrothiophen vergl. Ber. (1892) 25,608.



Litteratur: Muspratt, Hofmann, Ann. (1846) 57,215; Beilstein, Kurbatow, Ann. (1875) 176,44.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

20 g m-Dinitrobenzol,  
75 g Alkohol von 86 Gewichtsprozent,  
13 g konzentrierte Ammoniaklösung.

In einer ungefähr  $\frac{1}{4}$  Liter fassenden Kochflasche übergießt man 20 g m-Dinitrobenzol mit 75 g Alkohol von 86 Gewichtsprozent, fügt 13 g konzentriertes Ammoniakwasser hinzu, tariert den Kolben nebst Inhalt und leitet in das breiige Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln Schwefelwasserstoff ein. Allmählich geht alles Dinitrobenzol in Lösung; wenn die braunrot gefärbte Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist, erhitzt man sie am Rückflusskühler, wobei sich reichliche Mengen von Schwefel abscheiden; nach dem Erkalten wird sie von neuem mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wiederum erhitzt. Das Ein-

leiten von Schwefelwasserstoff unter zeitweisem Erwärmen der  
mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit muss so lange

fo

zu

m

m

he

di

ne

au

A

au

tr

ar

Si

B

ar

ge

Li

18

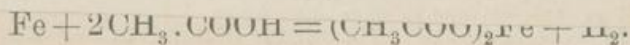
m

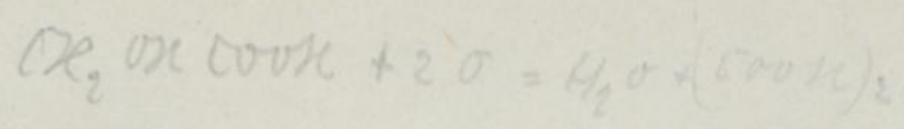
E

st

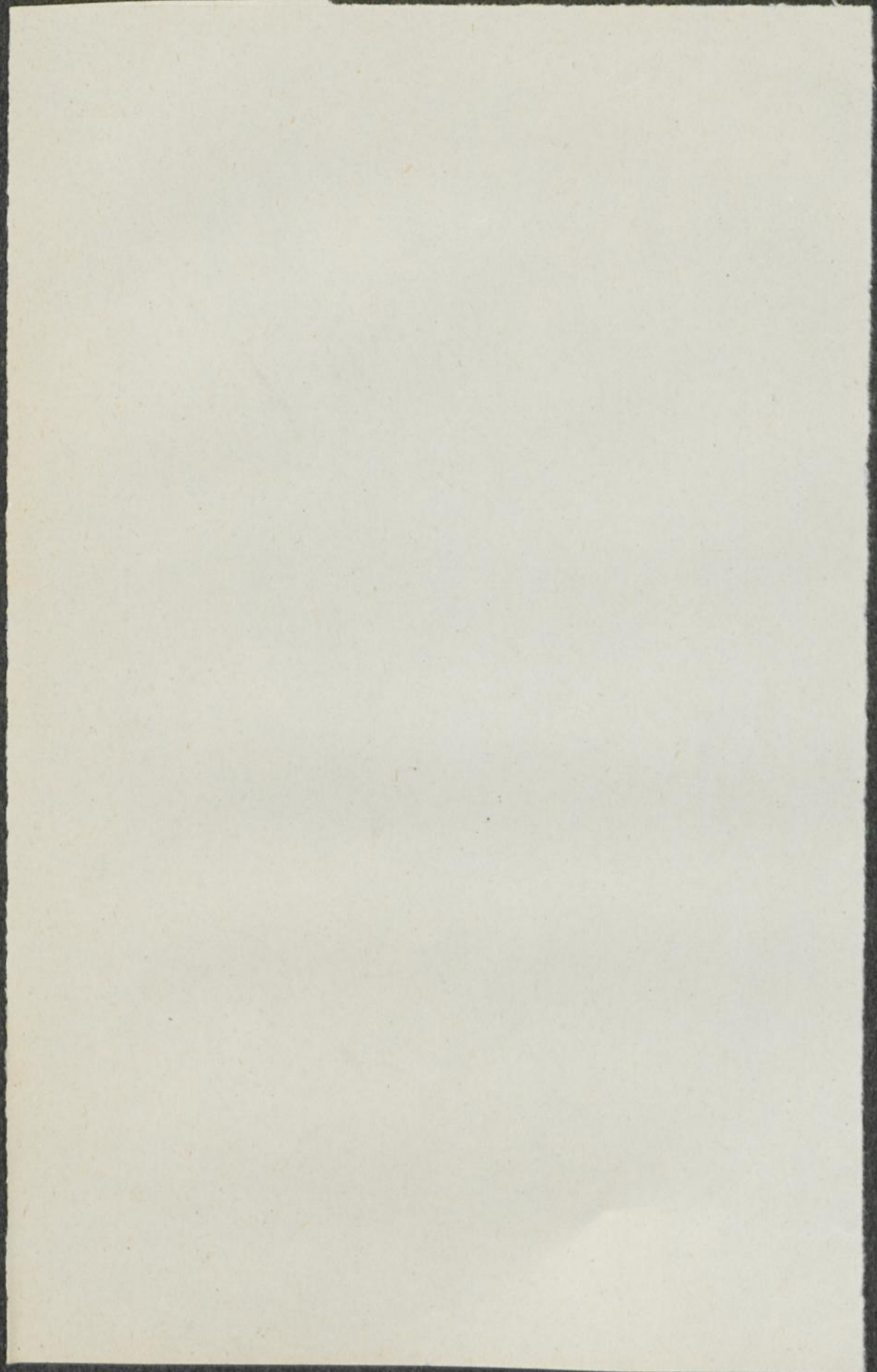
di

*Cl<sub>2</sub> on cook + 2O = H<sub>2</sub>O + (COOH)<sub>2</sub>*









leiten von Schwefelwasserstoff unter zeitweisem Erwärmen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit muss so lange fortgesetzt werden, bis der Kolben um 12 g an Gewicht zugenommen hat. Versetzt man nun das Reaktionsprodukt mit einer genügenden Menge Wasser, so fällt das gebildete m-Nitranilin rötlichgelb gefärbt aus.

Zu seiner Reinigung zieht man den Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure aus, dampft die filtrierten, sauren Auszüge etwas ein, wobei sich häufig noch eine geringe Menge von unverändertem Dinitrobenzol ausscheidet, fällt die filtrierte Flüssigkeit mit konzentriertem Ammoniak und krystallisiert den gelb gefärbten Niederschlag aus siedendem Wasser unter Benutzung eines Heisswassertrichters. — 20 g m-Dinitrobenzol geben etwa 13 g m-Nitroanilin, d. s. 82 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

#### Eigenschaften:

Lange, gelbe, rhombische Prismen. Schmelzpunkt  $114^{\circ}$ , Siedepunkt  $285^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol und in Benzol. Bei  $20^{\circ}$  lösen 100 Teile Wasser nur 0,114 Teile m-Nitroanilin.

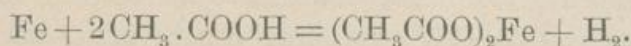
Wird bei weiterer Reduktion in m-Phenylendiamin übergeführt.

### 44. m-Phenylendiamin.

*Litteratur:* Zinin, J. pr. Ch. (1844) 33,34; A. W. Hofmann, Jahresb. f. 1861, 512.

#### Chemischer Vorgang:

Analog der von Wohl gegebenen (Ber. [1894] 27,1437, 1817) Erklärung der technischen Darstellung von Anilin kann man annehmen, dass auch hier sich zunächst aus Eisen und Essigsäure Ferroacetat bildet, wobei der naszierende Wasserstoff die entsprechende Menge Dinitrobenzol zu Phenylendiamin reduziert:

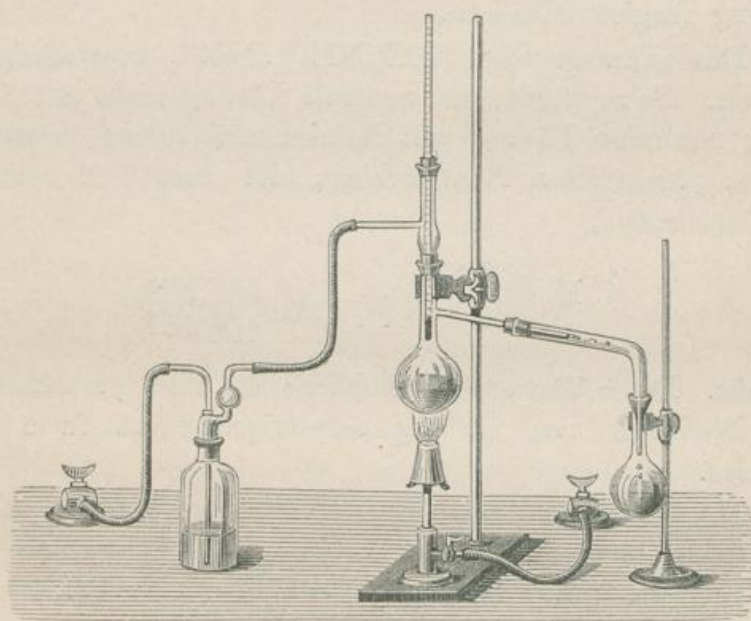




Wasser, filtriert heiss und kocht die Rückstände mit Wasser gut aus.

Die in Wasser leicht lösliche Base lässt sich nun aus dem braun gefärbten Filtrate in der Weise isolieren, dass man dasselbe über freiem Feuer so lange konzentriert, bis ein in die Mischung tauchendes Thermometer auf  $110\text{--}115^\circ$  zeigt, die dickölige, tief schwarz gefärbte Masse darauf noch warm in ein Destillierkölbchen bringt und durch Rektifikation reinigt.

Fig. 28.



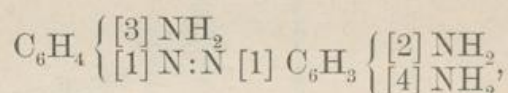
Nach dem Entfernen des noch vorhandenen Wassers steigt das Quecksilber schnell auf  $275^\circ$ , und innerhalb einiger Grade ( $275\text{--}282^\circ$ ) ist nahezu alles destilliert. Als Destillationsrückstand hinterbleibt in geringer Menge ein teeriges Produkt. — Das Gewicht der so gewonnenen, noch bräunlich gefärbten Rohbase beträgt 30 g, welche nach zweimaliger Destillation 27 g nahezu reines, zwischen  $275\text{--}280^\circ$  siedendes m-Phenylendiamin geben. Da sich die Base an der Luft rasch bräunt, ist es geraten, die Destillation in einem langsamen Leuchtgasstrome auszuführen (Fig. 28), wobei man

darauf zu achten hat, dass das entweichende Leuchtgas keinen Schaden anrichte. Nach dem Destillieren bleibt die Base mitunter sehr lange flüssig; das ölige Produkt erstarrt aber sofort durch die ganze Masse bei der Berührung mit einem Krystalle der Base.

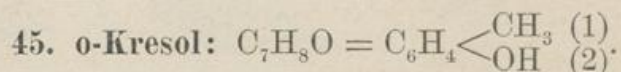
Eigenschaften:

Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 62—63°. Siedepunkt 277° (nach Hofmann 287°). Wenig in Wasser, sehr stark löslich in Alkohol und in Aether. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch.

Das salzsaure Salz,  $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , krystallisiert in Nadeln. Seine verdünnte, neutrale Lösung giebt auf Zusatz einer neutralen Lösung von Natriumnitrit einen krystallinischen, dunkelroten Niederschlag, der zum Teil aus Triamidoazobenzol,

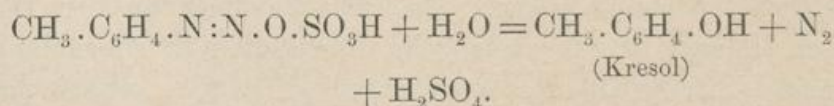
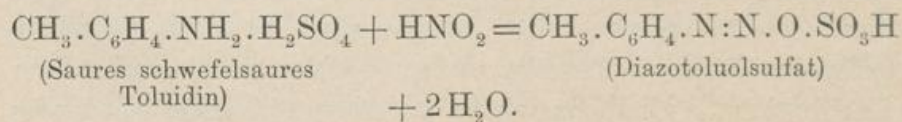


besteht. Diese überaus empfindliche Reaktion gestattet noch den Nachweis von  $\frac{1}{10}$  mg salpetriger Säure in 1 Liter Wasser.



*Litteratur:* Griess, Jahresb. f. 1866, 458; V. Meyer, Ambühl, Ber. (1875) 8,1074; Ihle, J. pr. Ch., N. F. (1876) 14,451; Tiemann, Schotten, Ber. (1878) 11,769.

Chemischer Vorgang:



## Darstellung:

100 g o-Toluidin,  
 100 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8,  
 3,3 Liter Wasser,  
 80 g Natriumnitrit.

Zu einer in einem 5-Liter-Rundkolben befindlichen Lösung von 100 g käuflichem o-Toluidin in 3,3 Liter Wasser und 100 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8 giebt man allmählich eine konzentrierte, wässrige Lösung von 80 g Natriumnitrit und lässt das Gemisch einige Zeit stehen. Die Umwandlung des Diazotoluolsulfats in Kresol beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur: bald tritt schwache Entwicklung von Stickstoff ein; die anfangs klare Flüssigkeit wird zusehends dunkler und nimmt schliesslich eine braunrote Farbe an. Man erwärmt nun das Ganze allmählich durch Einleiten von Wasserdampf und destilliert das entstandene Kresol im Dampfstrom ab. Die Destillation mit Wasserdampf kann als beendet angesehen werden, sobald Bromwasser in einer Probe des Uebergehenden keine Trübung mehr erzeugt. Als Destillationsrückstand hinterbleibt eine schwarze, teerige Masse. Das Destillat versetzt man mit Natronlauge, welche das Kresol leicht aufnimmt, filtriert, säuert das klare Filtrat mit Schwefelsäure an und äthert es zu wiederholten Malen aus. Das nach dem Abdestillieren des Aethers (aus dem Sicherheitswasserbade) als dunkel gefärbtes Oel zurückbleibende Kresol wird durch Destillation gereinigt. — Man gewinnt so etwa 70 g Kresol.

## Eigenschaften:

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt  $31^{\circ}$ , Siedepunkt  $191^{\circ}$ . Giftig.

Liefert im Gegensatz zum m- und p-Isomeren ein Pikrat,  $2C_7H_8O + 3C_6H_3N_3O_7$ , das bei  $88^{\circ}$  schmilzt (v. Goedike, Ber. [1893] 26,3044). Giebt mit Bromwasser Dibromkresol,  $C_6H_2Br_2(OH)CH_3$ , vom Schmelzpunkte  $56-57^{\circ}$ .



und dabei fortwährend umgerührt. Sofort nach dem Zusatze der ersten Quantität Kupferpulver tritt eine lebhaftere Stickstoffentwicklung ein. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, dass sich das Kupferpulver nicht wie im Anfange der Reaktion infolge der Gasentwicklung an der Oberfläche schaumartig als lockere Masse, sondern jetzt am Boden des Gefässes, von einem Oel durchsetzt, vorfindet. Man giesst dann die wässrige Flüssigkeit von der am Boden befindlichen Schicht ab und unterwirft letztere der Destillation mit Wasserdampf. Hierbei geht das Chlortoluol leicht über. Das Destillat wird mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, sodann mit Wasser geschüttelt, wodurch dem Chlortoluol eine geringe Menge beigemengten p-Kresols entzogen wird. Die ätherische Schicht wird nun mit Calciumchlorid getrocknet,

---

Um einen Ueberschuss von Zink zu vermeiden, darf das Eintragen des Zinkstaubes nicht bis zur völligen Entfärbung der Kupfervitriollösung fortgesetzt werden, sondern man hört damit auf, wenn die Flüssigkeit noch einen schwachen blauen Schimmer zeigt. Der Ersatz des Kupfers durch Zink ist von einer lebhaften Wärmeentwicklung begleitet, und die anfangs kalte Flüssigkeit hat gegen Ende der Reaktion eine Temperatur von über  $80^{\circ}$  angenommen. Das so erhaltene Kupferpulver ist äusserst fein verteilt und setzt sich als schwere Schicht von braunroter Farbe auf den Boden der Schale ab. Die darüber befindliche Zinksulfatlösung wird durch Dekantieren und häufiges Waschen mit Wasser entfernt und das Waschwasser ebenfalls durch Dekantieren fortgeschafft. Dem so dargestellten Kupferpulver sind stets noch Spuren von Zink beigemengt, welche ihm durch sehr verdünnte Salzsäure entzogen werden müssen. Es geschieht dies in der Art, dass man das Kupferpulver mit dem mehrfachen Volumen Wasser übergiesst und so lange unter Umrühren sehr verdünnte Salzsäure hinzufügt, als noch ein Aufbrausen stattfindet. Durch die Wasserstoffbläschen wird anfangs das schwere Kupfer an die Oberfläche des Wassers gehoben; es bleibt auf dem Boden liegen, sobald die Entwicklung von Wasserstoff beendet ist. Man giesst dann die saure Flüssigkeit von dem Kupferpulver ab, bringt dieses auf die Saugpumpe und wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus. In diesem fein verteilten Zustande ist das Kupferpulver sehr leicht oxydierbar, weshalb man es als feuchte Paste in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrt. In dieser Form wird es zur Zersetzung der Diazoverbindungen angewendet.



nach 12 Stunden von diesem abgegossen und zunächst aus dem Sicherheitswasserbade bis zur Entfernung des Aethers, sodann auf dem Drahtnetz destilliert. Das so erhaltene *o*-Chlortoluol siedet sogleich konstant bei 157°. — Man erhält nach Gattermann und Haussknecht 29 g reines Chlortoluol, d. s. 66 Prozent der theoretisch berechneten Ausbeute.

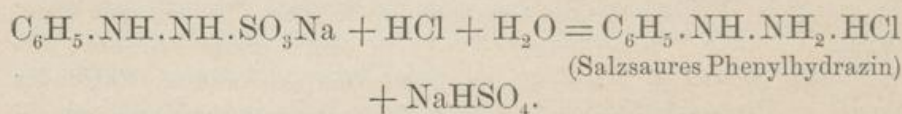
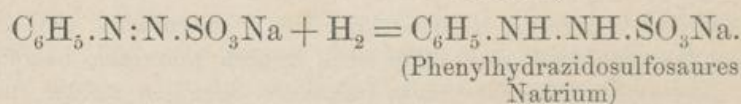
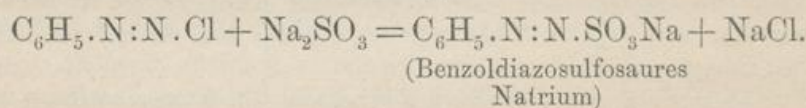
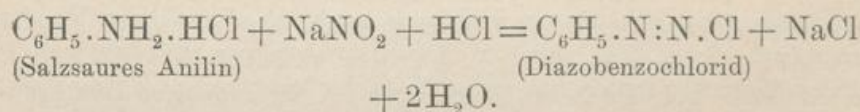
**Eigenschaften:**

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 159°, spez. Gew. 1,0807 bei 20°. Wird von Chromsäuremischung völlig verbrannt, ohne eine Chlorbenzoesäure zu liefern.

**47. Phenylhydrazin:**  $C_6H_5N_2 = C_6H_5.NH.NH_2$ .

*Litteratur:* E. Fischer, Ann. (1878) **190**,<sup>67</sup>; Ber. (1884) **17**,<sup>572</sup>; V. Meyer, Lecco, Ber. (1883) **16**,<sup>2976</sup>; Reyhler, Ber. (1887) **20**,<sup>2463</sup>; Altschul, Ber. (1892) **25**,<sup>1849</sup>.

**I. Chemischer Vorgang bei der Darstellung nach E. Fischer:**



**Darstellung:**

50 g Anilin,  
190 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,124,  
135 + 75 ccm Wasser,  
37,5 g Natriumnitrit,  
(170 g) Natriumsulfit.

Zu einer mit Eis abgekühlten Lösung von 50 g Anilin in 190 g Salzsäure (1,124 spez. Gew.) und 135 ccm Wasser setzt man in ziemlich raschem Tempo 37,5 g Natriumnitrit, gelöst in der doppelten Menge Wasser, und giesst die so bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid sofort unter stetem Umrühren und in kleinen Portionen in eine gesättigte und durch Eis gut gekühlte Lösung von neutralem Natriumsulfit<sup>1)</sup> ( $2\frac{1}{2}$  Moleküle  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  auf 1 Molekül  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ). Die Lösung färbt sich hierbei zuerst schwach gelb, dann orange und schliesslich intensiv rotgelb, und nach einiger Zeit scheidet sich gelbes benzoldiazosulfosaures Natrium ab.

Das ausgeschiedene benzoldiazosulfosaure Salz wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade grösstenteils wieder gelöst, die Flüssigkeit mit etwas Essigsäure angesäuert, die warme Lösung bis zur völligen Entfärbung mit Zinkstaub versetzt und heiss filtriert. Dem siedend heissen Filtrate (phenylhydrazidosulfosauren Natrium) setzt man dann sogleich etwa  $\frac{1}{3}$  seines Volumens rauchender Salzsäure zu; die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einer schwach braun gefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin, das, nach dem Erkalten von der Mutterlauge<sup>2)</sup> durch Absaugen und Abpressen befreit, zur Isolierung der freien Base mit Natronlauge zersetzt wird.

Man löst zu diesem Zwecke das Salz in einer geringen Menge heissen Wassers, fügt konzentrierte Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt hierbei im Scheidetrichter tüchtig durch. Die Base scheidet sich als

<sup>1)</sup> Zur Darstellung dieser Lösung kann die im Handel zu habende, ungefähr 40 Prozent  $\text{NaHSO}_3$  enthaltende Natriumbisulfitlösung dienen, welche man mit der erforderlichen Menge Natronlauge neutralisiert. Oder man geht von der nötigen Quantität Aetznatron aus, löst dasselbe in Wasser, sättigt die Hälfte der Lösung mit Schwefeldioxyd (was man am sichersten durch Kontrolle der Gewichtszunahme nachweist) und fügt die andere Hälfte der Lösung zu. Ueber Entwicklung von Schwefeldioxyd vergl. S. 142, Anm.

<sup>2)</sup> Beim Eindampfen der salzsauren Mutterlauge auf ein kleines Volumen erhält man noch eine zweite Krystallisation, welche mit der ersten vereinigt wird.



20 g Natriumnitrit,  
100 ccm Wasser,  
120 g krystallisiertes Zinnchlorür,  
100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19).

20 g Anilin werden unter Umrühren in 170 ccm rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1,19), welche sich in einem Becherglase befinden, gegossen. Durch Einstellen in zerstoßenes Eis kühlt man den entstandenen Brei von salzsaurem Anilin sorgfältig ab und fügt unter stetem, kräftigen Umrühren langsam eine eiskalte Lösung von 20 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser so lange hinzu, bis eine mit Wasser verdünnte Probe des Gemisches Jodkaliumstärkepapier bläut. Die Temperatur des Gemisches darf während des Diazotierens nie über höchstens 5° steigen; besser ist es, sie noch tiefer zu halten. Die salzsaure Lösung des nunmehr entstandenen Diazobenzolchlorids versetzt man, ohne sie aus dem umgebenden Eise herauszunehmen, unter Umrühren mit einer eiskalten Lösung von 120 g krystallisiertem Stannochlorid in 100 ccm rauchender Salzsäure. Dabei scheidet sich das salzsaure Phenylhydrazin als dicker Krystallbrei ab, der nach einstündigem Stehen abgesaugt und in der oben angegebenen Weise in die Base übergeführt wird.

#### Eigenschaften:

Monokline, tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 17,5°; siedet unter 750 mm Druck bei 241—242° unter geringer Zersetzung, im Vakuum unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in konzentrierter Natronlauge. Flüchtig mit Wasserdampf. Färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich dunkelbraun. Starkes Gift, das auch auf der Haut Entzündungen hervorruft (Ann. 255,221).

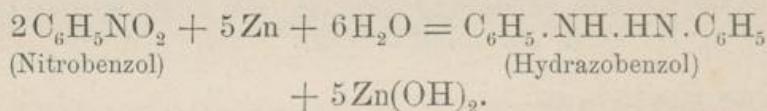
Reduziert Fehling'sche Lösung (S. 80) schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung von Cuproxyd, wobei sich Anilin und Benzol bilden (Reaktion ausführen!). Vereintigt sich unter Austritt von Wasser mit Körpern, welche die Aldehyd- oder Ketongruppe ent-

halten, so auch mit vielen Zuckerarten zu charakteristischen Verbindungen (Hydrazonen, Osazonen; vergl. bei Benzaldehyd und bei Traubenzucker). Zum Nachweise von Aldehyden und Ketonen dient eine Mischung, welche aus gleichen Volumen Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure, verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, besteht. Da die Mischung sich leicht oxydiert, ist es zweckmässig, sie vor jedem Versuche frisch zu bereiten. Bei kleineren Versuchen fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl von Tropfen verflüssigten Phenylhydrazins und 50prozentiger Essigsäure (E. Fischer, Ber. [1889] 22,90, Anm.).

**48. Hydrazobenzol:**  $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.HN.C_6H_5$ ,  
Sym. Diphenylhydrazin.

*Litteratur:* Alexejew, Zeitschr., N. F. (1868) 4,497; Calm, Heumann, Ber. (1880) 13,1181; Moltchanowskij, Ber. (1882) 15,1575; Bistrzycki, Dissertation (Berlin, 1892), 14; Teichmann, Z. f. angew. Ch. (1893), 67; H. Erdmann, ebenda, 163.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

50 g Nitrobenzol,  
250 g Alkohol von 90 Gewichtsprozent,  
45 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,34,  
Zinkstaub.

In einem mit weitem Steigrohr versehenen Rundkolben von etwa 1 Liter Inhalt wird eine Mischung von 50 g Nitrobenzol, 250 g Alkohol (spez. Gew. 0,823) und 45 g konzentrierter Natronlauge (spez. Gew. 1,34) im Wasserbade auf etwa 75° erwärmt. Dazu setzt man Zinkstaub allmählich unter gutem Umschütteln in sehr kleinen Anteilen so lange hinzu, bis die oft ziemlich heftige Reaktion beginnt, die man, falls sie

sich bis zum starken Sieden steigert, durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser etwas mässigt. Die etwa entweichenden geringen Mengen von Alkohol- und Nitrobenzoldämpfen vermeide man einzuatmen (Digestorium!).

Ist die Reaktion vorüber, so erwärmt man wieder und trägt in der gleichen Weise weiter Zinkstaub ein, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Die alkoholische Lösung wird nun noch heiss schnell abgesaugt, das Filtrat abgekühlt und das ausfallende Hydrazobenzol sofort abgesaugt, mit verdünntem Alkohol etwas ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen farbloser Ammoniumsulfidlösung umkrystallisiert. Mit der ersten alkoholischen Mutterlauge des rohen Hydrazobenzols wird inzwischen der Zinkstaub, der noch reichliche Mengen Hydrazobenzol enthält, mindestens zweimal ausgekocht und die erhaltene Lösung, wie oben angegeben, verarbeitet, wobei stets auf die grosse Oxydationsfähigkeit des feuchten Hydrazobenzols Rücksicht zu nehmen ist. Das Auskrystallisieren der heissen Hydrazobenzollösungen soll daher stets in lose verstopften oder mit einem Uhrglase bedeckten Kolben erfolgen und das Trocknen des abgesaugten Hydrazobenzols in evakuierten Exsiccatoren geschehen. Enthält das so gewonnene Produkt noch Asche, so kann man es durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser davon befreien. (Für die Verarbeitung auf Azobenzol unnötig.) — Die Ausbeute ist befriedigend.

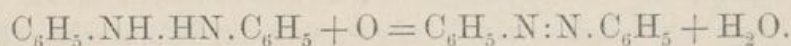
#### Eigenschaften:

Farblose Blättchen von schwachem Geruche. Schmelzpunkt  $131^{\circ}$ . In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Zerfällt beim Destillieren in Azobenzol und Anilin. (Im Reagensglase mit kleiner Probe ausführen, Anilin nachweisen!) Geht durch oxydierende Mittel, z. B. schon durch den Sauerstoff der Luft, in Azobenzol über, muss daher unter Luftabschluss aufbewahrt werden. Wird durch Mineralsäuren zu Benzidin umgelagert (s. S. 178).

**49. Azobenzol:**  $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$ .

*Litteratur:* Alexejew, Dissertation (Kijew 1867), 30; Täuber, Privatmitteilung, vergl. Ber. (1892) 25,1022, Anm.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

11,5 g Hydrazobenzol,

160 g Alkohol,

1 ccm konzentrierte Natronlauge.

In einen Rundkolben von etwa  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt bringt man 11,5 g Hydrazobenzol, 1 ccm rohe, konzentrierte Natronlauge und etwa 160 g Alkohol und verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korke. Die eine Bohrung trägt einen langen aufsteigenden Kühler (am besten Kugelhühler), durch die andere Bohrung führt ein rechtwinklig gebogenes, weites Glasrohr bis nahe an den Boden des Kolbens. Der Kolbeninhalt wird nun auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt, währenddem durch das Glasrohr ein nicht zu starker Luftstrom hindurchgesaugt oder besser -gedrückt wird. Das Hydrazobenzol geht in Lösung und ist im Laufe von 3—4 Stunden völlig zu Azobenzol oxydiert. Die erhaltene Azobenzollösung ist durch Natriumcarbonat ein wenig getrübt. Destilliert man die filtrierte Lösung bis auf ein geringes Volumen ab, so krystallisiert das Azobenzol beim Erkalten aus. — Die Ausbeute ist nahezu gleich der nach der Theorie möglichen.

Eigenschaften:

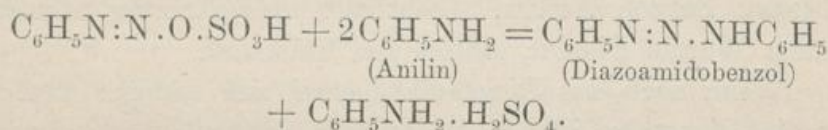
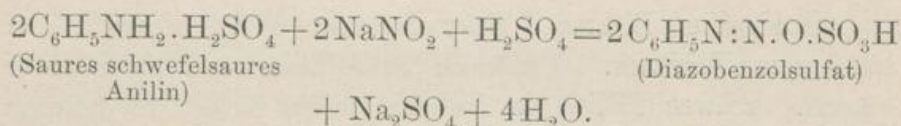
Rote Tafeln. Schmelzpunkt  $68^\circ$ . Siedepunkt  $295^\circ$ . Unlöslich in Wasser. 100 Teile einer bei  $16^\circ$  gesättigten Lösung in absolutem Alkohol enthalten 8,5 Teile Azobenzol. Leicht löslich in Ligroin. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Azobenzol in Benzol krystallisiert es mit einem

Molekül Krystallbenzol in roten Prismen,  $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_6$ , die an der Luft das Benzol wieder verlieren. Azobenzol bildet mit Brom, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff lose Additionsprodukte.

**50. Diazoamidobenzol:**  $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

*Litteratur:* Griess, Ann. (1866) **137**,<sup>58</sup>; Martius, Zeitschr., N. F. (1866) **2**,<sup>381</sup>; B. Fischer, Wimmer, Ber. (1884) **17**,<sup>641</sup>, (1887) **20**,<sup>1581</sup>; Staedel, Bauer, Ber. (1886) **19**,<sup>1932</sup>; Curtius, Ber. (1890) **23**,<sup>3035</sup>.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

15 g Anilin,  
4,5 g rohe, konzentrierte Schwefelsäure,  
450 ccm Wasser,  
5,4 g Natriumnitrit.

In einem etwa 1 Liter fassenden, starkwandigen Becherglase oder Filtrierstutzen werden 15 g Anilin mit einem Gemische von 4,5 g roher Schwefelsäure und 450 ccm Wasser erwärmt; sobald die klare Flüssigkeit die Temperatur von 27° besitzt, fügt man zu derselben unter Umrühren 5,4 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser. Sollte sich das Gemisch während des Eintragens des Natriumnitrits über 30° erwärmen, so wird es durch Einstellen in Eiswasser gekühlt, so dass die Temperatur während 15 Minuten auf 27—30° bleibt; sinkt sie unter 25° oder steigt sie über 35°, so fällt das Produkt unrein aus.

Sofort nach dem Zusatze des Natriumnitrits färbt sich die Flüssigkeit citronengelb, und es beginnt die Abscheidung des