

Hr. Brauner meint ferner, meine Erklärung sei schon deshalb hinfällig, weil die farbigen Flussspathe beim Glühen ihre Färbung verlieren, also auch an irgend eine Dissociation in jenem Minerale nicht zu denken sei. Hierauf ist zu erwidern, dass ich auch keine Glühhitze angenommen, sondern nur ganz allgemein von einer Temperaturerhöhung gesprochen habe. Wenn Hr. Brauner seine Versuche, durch welche er bis jetzt für meine Erklärung nur Günstiges geliefert hat, weiter fortsetzen wird, mag er wohl noch finden, dass zur Dissociation des Cerfluorids keineswegs eine Glühhitze nöthig ist. Je längere Zeiträume man gewährt, desto niedriger wird die Dissociationstemperatur (bis zu einer gewissen Grenze) sein dürfen. Die Isolirung des Fluors aus den entwässerten Doppelsalzen des Cerfluorids wird bei Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit in evacuirten Glasgefässen voraussichtlich keinerlei Schwierigkeit darbieten, da das freie Fluor Glas gewiss nicht angreift.

Hr. Brauner scheint erstaunt, dass das freie Fluor fast genau wie Chlor riecht, ein Erstaunen, das ganz unmotivirt ist. Es gehört nicht viel Ueberlegung dazu, bestimmt voraussagen zu können, dass das Fluor dem Chlor noch ähnlicher riechen müsse wie dem Brom oder Jod.

München, im September 1881.

455. A. Sarauw: Einwirkung von Phosgen auf Diazoamidokörper.

(Eingegangen am 31. October.)

Im Anschlusse an die Arbeit über Einwirkung des Phosgens auf Methyl-diphenylamin, welche ich während des Wintersemesters 1880—81 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michler ausführte, und über die ich in diesen Berichten (XIV, 2180) eine Notiz publicirte¹⁾, habe ich während dieses Sommers das Verhalten von Diazoamidokörpern gegen Phosgen studirt. Ich wurde hierzu bewogen durch die Hoffnung, mittelst dieser Reaktionen zur Kenntniss des Charakters der Imidgruppe in den Diazoamidokörpern und somit zur Klärung der Widersprüche beizutragen, auf welche Peter Griess²⁾ hingewiesen hat.

¹⁾ In dieser Abhandlung muss auf Seite 218 statt der irrthümlich angegebenen Analyse des Baryumsalzes gelesen werden:

	Berechnet	Gefunden
Ba	23.26	23.88 pCt.

²⁾ Diese Berichte VII, 1618.

Einwirkung des Phosgens auf Diazobenzolanilid ¹⁾ (Diaoamidobenzol).

Löst man 10 g Diazobenzolanilid ²⁾ in Benzol und leitet einen regelmässigen Strom von Chlorkohlenoxyd durch die Lösung, so scheidet sich unter schwacher Erwärmung ein weisser, krystallinischer Körper in beträchtlicher Menge aus; auf 10 g Diazobenzolanilid erhielt ich ca. 10.5 g derselben. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Benzol und Ligroin und zersetzt sich langsam in kaltem, rasch in warmem Wasser unter starker Gasentwicklung. Von Alkohol und Eisessig wird er unter Zersetzung gelöst. Durch Anskochen des abgepressten und feingepulverten Niederschlages mit Benzol suchte ich denselben zu reinigen und erhielt ihn so als ein weissgraues Pulver, das bei 101° unter Zersetzung schmolz. Die lebhafte Gasentwicklung, die der Körper beim Behandeln mit Wasser und Alkohol giebt, kennzeichnet ihn als noch der Diazoreihe angehörig. Er ist stark chlorhaltig und giebt im Vacuum über Schwefelsäure Salzsäure ab. Die Chlorbestimmungen ergaben kein übereinstimmendes Resultat; der Chlorgehalt schwankte zwischen 18 und 25 pCt. Da die grosse Unbeständigkeit des Körpers die Analyse desselben verhinderte, so schritt ich zum Studium der

Zersetzungsprodukte.

Beim Erwärmen mit Wasser fludet, wie schon erwähnt, starke Stickstoffentwicklung in der Substanz statt. Das Wasser nimmt hierbei eine orangerothe Farbe an, während ein graugelber Körper sich am Boden ansammelt.

Aus der abfiltrirten wässrigen Lösung fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak eine geringe Menge eines braungelben Körpers, der

¹⁾ Im Anschluss an die Benennung der andern Diazokörper wie Diazobenzolniträt, Diazobenzolsilber, Diazobenzolparatoluidin finde ich es zweckmässig für das Diazoamidobenzol die obenstehende Bezeichnung anzuwenden, die sonst wenig gebräuchlich ist; sie erlaubt, die gemischten Diazoamidokörper in bequemer und bezeichnender Weise auszudrücken. Vgl. Baeyer und Jäger, diese Berichte VIII, S. 149.

²⁾ Die Diazoamidokörper stellte ich mir dar durch Eintragen der wässrigen Lösung von 1 Molekül eines salpetersauren Diazokörpers in die alkoholische Lösung von 2 Molekülen Amin nach der Angabe von Peter Griess (Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharmacie 187, 58); so z. B. erhielt ich Diazobenzolparatoluidin aus 1 Molekül Diazobenzolniträt und 2 Molekülen Toluidin und Ausfällen des gebildeten Diazoamidokörpers aus der Alkohollösung mit Wasser. 1 Molekül Diazobenzolniträt erhält man nun aber sehr leicht, wenn man 1 Molekül Anilin und 2 Moleküle Salpetersäure in Wasser gelöst mit der wässrigen Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit langsam unter Abköhlung versetzt (V. Meyer, diese Berichte VIII, 1073). Die Ausbeute am Diazoamidokörper ist fast die theoretische und das erhaltene Produkt nach einmaligem Umkrystallisiren ganz rein. Ich habe mir auch nach anderen Methoden Material dargestellt, finde aber, dass die genannte am einfachsten zu handhaben ist und dabei ein sehr reines Produkt liefert.

den Schmelzpunkt des Amidoazobenzols 127° besitzt. Die Bildung desselben erklärt sich leicht, wenn man bedenkt wie rasch Diazobenzolanilid mit Spuren von chlorwasserstoffsaurem Anilin sich in Amidoazobenzol umlagert.

Nachdem vom Amidoazobenzol abfiltrirt worden ist, wird das Filtrat wieder angesäuert und dann mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische Substanz vom Geruche des Phenols. Durch Destilliren wird sie gereinigt und durch Erhitzen mit Chlorcalcium im zugeschmolzenen Rohre auf 100° entwässert. Sie bildet dann lange farblose Nadeln, die bei gelindem Erwärmen schmelzen und bei $181-182^{\circ}$ sieden. Eine Elementaranalyse gab Zahlen, die auf Phenol stimmen:

	Berechnet für C_6H_6O	Gefunden
C	76.59	76.24 pCt.
H	6.39	6.86 -

In der wässrigen Lösung bringt Brom einen dicken, röthlichweissen Niederschlag hervor.

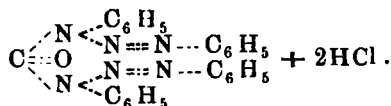
Der in Wasser unlösliche, grauweiße Rückstand der Zersetzung löst sich leicht in Alkohol und wird in dieser Lösung durch Auskochen mit Thierkohle gereinigt. Er krystallisirt dann aus Alkohol oder Eisessig in langen, glänzenden, gelbweissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt des Carbanilids zeigen.

Die Identität des gefundenen Körpers mit Carbanilid wird durch die Verbrennung bestätigt:

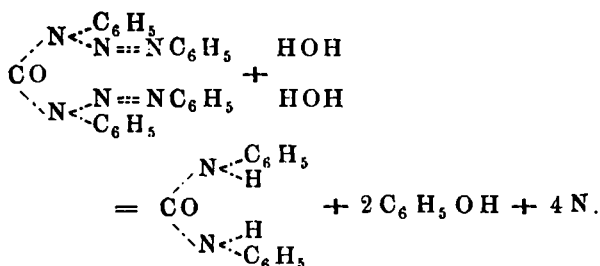
	Berechnet	Gefunden
C	73.59	73.65 pCt.
H	5.66	6.31 - 5.93 pCt.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht der charakteristische, stechende Geruch des Cyansäurephenyls.

Da nun Diazobenzolanilid bei der Zersetzung mit Wasser bekanntlich in Stickstoff, Anilin und Phenol zerfällt, so kommt dem ursprünglichen Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Diazobenzolanilid zufolge seines Zerfalls in Stickstoff, Phenol und Carbanilid, wohl die Formel eines symmetrischen Diphenyldiazobenzolharnstoffes zu:



Der starke Chlorgehalt des Körpers spricht dafür, dass er mit 2 Molekülen Salzsäure eine salzartige Verbindung eingeht. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



Phosgen und Diazobenzolparatoluidid.

Bei Untersuchung der gemischten Diazoamidverbindungen, welche entstehen, wenn man das salpetersaure Salz einer Diazoverbindung auf zwei Moleküle einesamins in alkoholischer Lösung einwirken lässt, entdeckte Peter Griess¹⁾ die interessante Thatsache, dass gemischte Diazoamidverbindungen, welche ihrer Entstehung zufolge für isomer hätten gehalten werden müssen, identisch sind. So stimmen z. B. das Diazobenzolparatoluidid aus Diazobenzolnitrat und Toluidin und das Paradiazotoluolanilid aus Paradiazotoluolnitrat und Anilin derart in Aussehen, Schmelzpunkt und Zersetzungsprodukten überein, dass die Identität der beiden Körper als sicher festgestellt angesehen wird. Das Gleiche gilt noch von einer Reihe anderer Verbindungen dieser Art.

Ich habe nun Phosgen auf den genannten Diazoamidkörper, der nach beiden Methoden dargestellt war, einwirken lassen, um zu prüfen, ob nicht etwa bei den zu erhaltenden Substitutionsprodukten sich Verschiedenheiten bei der Spaltung verrathen, und theile im Folgenden die gefundenen Resultate mit.

a) Phosgen und Paradiazotoluolanilid.

10 g der Diazoamidverbindung wurden in Benzollösung mit Phosgen behandelt. Unter schwacher Erwärmung tritt reichliche Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Niederschlages ein, der äusserst leicht zersetzlich ist. Durch Einwirkung von Phosgen über den Sättigungspunkt hinaus geht die Masse unter Gasentwicklung in einen braunen Theer über, aus dem keine charakterisierbaren Produkte sich isoliren lassen. Am besten unterbricht man den Chlorkohlenoxydstrom, sobald die ersten Gasblasen im ausgeschiedenen Produkte sich zeigen.

Zersetzungsprodukte.

Der krystallinische Niederschlag wird durch Absaugen vom Benzol getrennt und durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1618.

Aus der wässrigen Lösung lässt sich mit Aether ein Oel extrahiren, das durch Destillation und Erwärmen mit Chlorcalcium im geschlossenen Rohre gereinigt wird. Es siedet gegen 193° und erstarrt auch bei stärkerer Abkühlung nicht. Seine wässrige Lösung giebt mit Brom einen weissen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine deutliche blauviolette Färbung. Die bei der Verbrennung gefundenen Zahlen (C 76.59 H 7.19), sowie die Eigenschaften der erhaltenen Substanz beweisen, dass dieselbe aus Phenol mit beigemengtem Kresol bestand.

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Zersetzung ist löslich in Alkohol. Von sehr fest anhaftenden Schmierem wird er durch Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser, Wiederauflösen in Alkohol und oft wiederholtes Auskochen mit Thierkohle schliesslich befreit, und krystallisirt dann aus Alkohol in feinen, flachen Nadelchen, aus Eisessig in grösseren, blättrigen Nadeln. Der Schmelzpunkt 256° und die Elementaranalyse stimmen auf symmetrischen Para-

ditolylharnstoff, $\text{CO} \cdot \begin{array}{c} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{NHC}_7\text{H}_7 \end{array}$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.08 pCt.
H	6.66	6.97 -

b) Phosgen und Diazobenzolparatoluidid.

Wie schon gesagt, stimmt Diazobenzolparatoluidid nach allem bisher Bekannten ganz mit dem vorhergehenden Diazoamidokörper überein. Das Gleiche gilt auch von den Einwirkungsprodukten des Phosgens.

Zersetzungsprodukte.

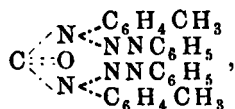
Durch Extraktion der bei der Zersetzung des Körpers mit Wasser entstandenen Lösung mit Aether erhielt ich ein flüssiges Phenol, das gegen 193° siedete, in wässriger Lösung mit Bromwasser einen weissen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine tief blauviolette Färbung gab. Das Produkt war vollkommen identisch mit dem im vorigen Abschnitte beschriebenen Phenolgemische.

Der in Wasser unlösliche Theil der Zersetzung wurde wiederum durch Fällen mit Wasser aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle schliesslich von Schmierem so weit befreit, dass er in kleinen verfilzten Nadelchen vom Schmelzpunkt 252° aus Alkohol krystallisirte.

Da er in Schmelzpunkt und Aussehen von dem vorhergehenden, analog erhaltenen Zersetzungsprodukt ein wenig differirte, so machte ich zur Controlle noch eine Verbrennung, deren Resultate ebenfalls auf symmetrischen Paraditolylharnstoff stimmten.

	Berechnet	Gefunden
C	75.0	74.65 pCt.
H	6.66	7.29 -

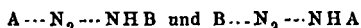
Es verhalten sich also, analog dem schon von Peter Griess Nachgewiesenen, die beiden von Anilin und Toluidin sich ableitenden Diazoamidokörper durchaus identisch, da beide mit Phosgen behandelt den symmetrischen Diparatolyldidiazobenzolharnstoff,



liefern, dessen Formel sich aus seinen Zersetzungsprodukten Stickstoff, Phenol und Paratolylharnstoff ergibt.

Diese Versuche ergaben somit Resultate, welche mit den Ergebnissen der von Peter Griess¹⁾ in analoger Art angestellten Experimente übereinstimmen. Die eigenthümliche Klasse von harnstoffartigen Diazoverbindungen, welche sich auf die von mir be-

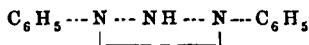
¹⁾ Die merkwürdige Thatsache, dass gemischte Diazoverbindungen stets identisch und nicht isomerer sind, gleichviel ob sie aus einem Diazosalz $A \cdots N_2 \cdots Cl$ und einer Base $B \cdots NH_2$, oder umgekehrt aus $B \cdots N_2 \cdots Cl$ und $A \cdots NH_2$ erhalten werden, hat bekanntlich Griess zu dem Schlusse geführt, dass die Diazoamidokörper symmetrisch constituirt sein müssen; jedenfalls sind die a priori am nächsten liegenden Constitutionsformeln für die beiden als Beispiel gewählten Körper:



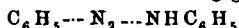
nicht zulässig, oder es ist wenigstens eine derselben unrichtig, da sie eine faktisch nicht bestehende Isomerie ausdrücken. Griess sucht die Schwierigkeit durch Aufstellung der Formel



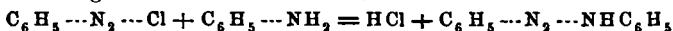
zu beseitigen, welche wohl noch in der Anschauung wurzelt, dass das Diazobenzol ein Phenylenderivat sei. Eher mit dem sonst über die Diazoverbindungen Bekannten vereinbar dürfte wohl die Formel:



für das Diazoamidobenzol erscheinen, welche die Identität der gemischten Diazoamidokörper ebenfalls erklärt. Allein auch sie hat gegenüber dem üblichen Schema:



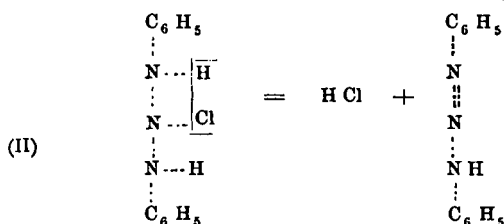
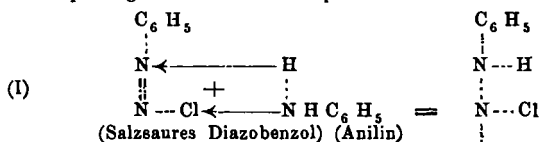
wenig Wahrscheinlichkeit, und es scheint mir daher nicht ohne Interesse, zu zeigen, dass diese letztere ebenfalls in völlig ungezwungener Weise den merkwürdigen Beobachtungen von Griess Rechnung trägt. Man gelangt nämlich für die gemischten Diazoamidokörper auch bei Zugrundelegung dieser Formel zu identischen Strukturformeln, wenn man nur die Annahme aufgibt, dass die Bildung der Diazoamidoverbindungen in einer Phase verläuft:



und sich dagegen vorstellt, dass die Reaktion in zwei Phasen vor sich geht, so zwar, dass sich zunächst die Base an das Diazochlorid unter Lösung der doppelten

schriebene Weise bilden, beabsichtige ich, noch etwas eingehender zu studiren.

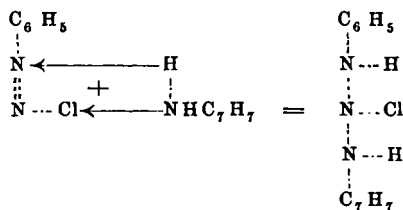
Stickstoff-Bindung anlagert, und dass das entstandene Additionsprodukt erst alsdann unter Säureabspaltung den Diazoamidokörper liefert:



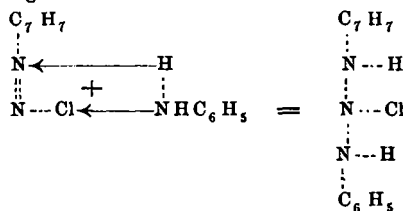
Wendet man diese Auffassung auf die Bildung eines Phenyl-Tolyl-Derivates an, so gelangt man zu dem Resultate, dass den entstehenden Körpern wirklich die gleiche Struktur zukomme:

Es gilt nämlich dann:

a) für die Reaktion von Diazobenzolchlorid auf Toluidin:



und b) für diejenige von Diazotoluolchlorid auf Anilin:



Wie man sieht, sind die entstehenden intermediären Additionsprodukte in beiden Fällen identisch, und es müssen also aus ihnen durch Säureabspaltung nothwendigerweise identische Endprodukte erhalten werden.

V. Meyer.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.