

Aus der heissen, verdünnten Lösung des β -metaxylosulfonsauren Natriums schied sich auf vorsichtigen Zusatz von in Salzsäure gelöstem Brom das gewünschte β -Brommetaxylol ab. Die Ausbeute war freilich wenig erfreulich. Blieb das sulfonsaure Salz nicht in sehr grossem Ueberschuss, so traten in erheblicher Menge höhere Bromderivate des Xylols auf, und in jedem Falle entstanden neben dem Monobromxylol weit grössere Mengen bromirter Sulfonsäuren, namentlich von der Säure $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot SO_3H \cdot CH_3 \cdot Br$, welche an ihrem bei 161° schmelzenden, schon von Weinberg beschriebenen Amid erkannt wurde.

Das β -Brommetaxylol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot CH_3$, siedete bei ungefähr 206° und erstarrte nicht bei -10° .

Es wurde mit absolutem Aether verdünnt und mit Methyljodid und Natrium versetzt. Die Einwirkung verlief sehr langsam, führte aber zu einer sehr befriedigenden Ausbeute an Trimethylbenzol. Der rohe, zwischen 168 und 178° siedende Kohlenwasserstoff wurde in seine leicht krystallisirende Sulfonsäure, in deren schwer lösliches Baryumsalz und endlich in das Sulfamid übergeführt. Letzteres schmolz schon nach einmaligem Umkristallisiren constant bei $195-196^{\circ}$, zeigte auch die übrigen charakteristischen Eigenschaften des Hemellitholsulfamids. Das daraus durch Salzsäure abgesprengte Hemellithol lieferte bei längerer Behandlung mit Salpeterschwefelsäure das erst bei 209° schmelzende Trinitroderivat.

194. K. Heumann und L. Oeconomides: Eine allgemeine Reaction der Diazoamidokörper.

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an unsere frühere Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung des Phenols auf Diazoamidobenzol geben wir im Nachfolgenden eine etwas nähere Beschreibung der zwischen verschiedenen Diazoamido-Verbindungen und Phenolen eintretenden und sehr glatt verlaufenden Reactionen, welche unsere damals ausgesprochene Ansicht, dass die

¹⁾ Diese Berichte XX, S. 372. Vor einigen Tagen erhielten wir von den Herren Dr. H. Michaelis und Dr. Bernh. Fischer in Berlin die briefliche Mittheilung, dass sie am 10. November vorigen Jahres beim deutschen Patentamt eine Patentanmeldung eingereicht haben auf ein »Verfahren zur Erzeugung

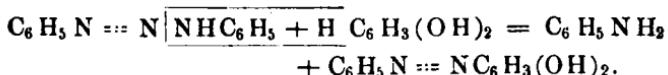
Umwandlung der Diazoamidoverbindungen durch Berührung mit Phenolen in Oxyazokörper eine ganz allgemeine Reaction zu sein scheine, durchaus bestätigen.

Diazoamidobenzol und Resorcin.

Zur Ausführung der Reaction wurde das Resorcin bis zum Schmelzen erhitzt und dann das Diazoamidobenzol eingetragen. Sofort löste sich letzteres und es entstand, begleitet von sehr schwacher Gasentwicklung (Stickstoff), eine rothgelbe Flüssigkeit. Bei zu starkem Erhitzen ist die Gasentwicklung lebhafter und es tritt in Folge der Selbstzersetzung des Diazoamidokörpers Schmierbildung ein.

Nach beendigter Reaction, welche durch vorsichtiges Erwärmen unterstützt wurde, löste sich das Product fast vollständig in verdünnter Natronlauge mit schön gelbrother Farbe. Durch Ausschütteln mit Aether wurde die theils in der Flüssigkeit suspendirte, theils gelöste Base isolirt und erwies sich ihren Reactionen zufolge als Anilin. Die gelbrothe alkalische Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit Salzsäure einen orangefarbenen Niederschlag aus, welcher aus Alkohol umkristallisiert feine rothgelbe Nadelchen lieferte, die sich durch ihre Farbe, Löslichkeit in Alkalien und durch den Schmelzpunkt 161° als das von Typke¹⁾ durch Vermischen von Diazobenzolchloridlösung mit alkalischer Resorcinlösung dargestellte Benzol-azo-Resorcin $C_6H_5N : NC_6H_4(OH)_2$ erwiesen.

Der Process wird also bei Annahme der wohl allgemein gebräuchlichen Constitutionsformel des Diazoamidobenzols durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Diazoamido-*p*-toluol und Phenol.

Diazoamido-*p*-toluol nach der von Griess angegebenen Methode durch Diazotirung von *p*-Toluidin und Zusatz von alkoholischer *p*-Toluidinlösung dargestellt, gab beim Erwärmen mit Phenol auf dem Wasserbad *p*-Toluidin und *p*-Toluol-azo-phenol $C_7H_7N = NC_6H_4(OH)$, welche in der gleichen Weise, wie bei dem vorigen Versuch angegeben, getrennt wurden. Das *p*-Toluol-azo-phenol zeigte

von Azofarbstoffen durch Combination von Diazoamidoverbindungen mit Phenolen oder deren Derivaten.« Diese noch nicht veröffentlichte Patentanmeldung bezieht sich nach der Angabe der genannten Herren auf die gleiche Reaction, welche von uns im Heft 3 dieser Berichte beschrieben wurde.

¹⁾ Diese Berichte X, 1577.

den Schmelzpunkt 151° und ist also identisch mit dem aus Diazo-*p*-toluolchlorid und Phenol nach Kimich¹⁾ entstehenden Product.

Diazoamido-*p*-toluol und Resorcin,

in analoger Weise in Reaction gebracht, wie für Diazoamidobenzol und Resorcin angegeben wurde, lieferte glatt *p*-Toluidin und einen Oxyazokörper, welcher seiner Bildung nach nichts anderes sein konnte als *p*-Toluol-azo-Resorcin $C_7H_7N = NC_6H_3(OH)_2$. Da diese Verbindung seither noch nicht dargestellt worden zu sein scheint, so wurde sie analysirt. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	68.73	68.42 pCt.
H	5.56	5.24 »

Das *p*-Toluol-azo-Resorcin bildet gelbrothe Nadelchen, welche bei 184° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht mit Orangefarbe auflösen. Von Alkalilaugen und Ammoniak wird der Körper mit gelbrother Farbe gelöst; Säuren fallen ihn aus dieser Lösung wieder aus.

Diazoamido-*p*-Chlorbenzol und Phenol.

p-Chloranilin wurde in den Diazoamidokörper übergeführt und dieser mit Phenol auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendigter Einwirkung wurde verdünnte Natronlauge zugefügt und die Base mit Aether ausgeschüttelt.

Sie erwies sich durch ihr Aussehen, ihren Geruch und den Schmelzpunkt 70° als *p*-Chloranilin. Aus der orangefarbenen alkalischen Flüssigkeit schied Salzsäure einen chlorhaltigen Oxyazokörper ab, welcher aus Chloroform in rothgelben Nadelchen krystallisierte. Er schmilzt bei $151-152^{\circ}$.

Da ein Monochloroxyazobenzol noch nicht bekannt war, so wurde in der erhaltenen Substanz der Chlorgehalt bestimmt.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4ClN = NC_6H_4OH$
Chlor 15.35	15.27 pCt.

Der Bildungswise dieses Chlorbenzol-azo-Phenols nach kann kein Zweifel sein, dass sowohl das Chloratom wie auch die Hydroxylgruppe sich in der Parastellung zur Azogruppe befindet.

Diazoamido-*m*-Benzoësäure und Phenol.

Die Darstellung des Diazoamidokörpers aus *m*-Amidobenzoësäure geschah nach dem von Griess²⁾ angegebenen Verfahren. Der

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1030.

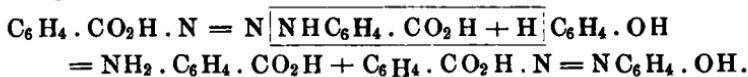
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 2.

Zersetzungspunkt der Diazoamido-*m*-benzoësäure wurde bei 180° gefunden.

Die Einwirkung des Phenols erfolgt etwas langsamer als bei den früher erwähnten Diazoamidokörpern und es tritt wohl in Folge von Selbstzersetzung des Diazoamidokörpers etwas reichlichere Bildung harziger Producte ein, indess löste sich nach beendigter Reaction die Masse doch zum grössten Theil in verdünnter Natronlauge.

Zur Nachweisung der vermutlich gebildeten *m*-Amidobenzoësäure wurde die angesäuerte Lösung mit Aether geschüttelt, worin sich der Oxyazokörper leicht löst. Das im Wasser gelöst bleibende Product erwies sich nach dem Reinigen durch sein Aussehen und durch den Schmelzpunkt 174° in der That als *m*-Amidobenzoësäure.

Aus der ätherischen Lösung konnte nach dem Verdunsten des Aethers und Erhitzen der ammoniakalischen Lösung des Rückstandes das von Griess dargestellte Benzoësäureazophenol vom Schmelzpunkt 220° gewonnen werden. Der Process verläuft somit nach der Gleichung:



Resorcin wirkt auf Diazoamido-*m*-benzoësäure ebenfalls ein und zwar geht die Reaction glatter vor sich, wie die geringe Bildung harziger Nebenproducte bewies.

Diazoamidobenzol-*p*-toluol und Phenol.

Wie Griess schon vor Jahren gezeigt hat, ist der Diazoamidokörper, welcher durch Diazotirung von Anilin und Zusatz von *p*-Toluidin entsteht, identisch mit dem durch Diazotirung von *p*-Toluidin und Zusatz von Anilin enthaltenen. Diese Beobachtung ist seither mehrfach bestätigt worden.

Im Fall die am meisten gebräuchliche Formel der Diazoamidokörper richtig ist, muss also bei der einen oder anderen der erwähnten Bildungsweisen eine Umlagerung eintreten, d. h. der Benzolrest mit dem Toluolrest seinen Platz tauschen. Ohne für den Augenblick auf eine nähere Erörterung dieser schon von den Herren Nölting und Binder¹⁾ und erst neuerdings von den Herren Meldola und Streatfield²⁾ besprochenen Frage einzutreten, sei hier nur das thatsächliche Ergebniss einiger Versuche über die Einwirkung von Phenolen auf gemischte Diazoamidokörper mitgetheilt.

Versuch I. 5 g Diazoamidobenzol-*p*-toluol (aus Diazo-*p*-toluolchlorid und alkoholischer Anilinlösung bereitet. Schmp. 85°)

¹⁾ Bull. soc. chim. 41, 336.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3252.

wurden mit 3 g Phenol anfangs auf 70—80°, später auf 100° erwärmt. Nach Zusatz von verdünnter Natronlauge wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, welcher die Base aufnahm. Aus der alkalischen Lösung konnte der Oxyazokörper durch Salzsäure gefällt werden. Erhalten wurden 2.3 g Base, welche zwar stark nach *p*-Toluidin roch, aber trotz dem Trocknen und Abkühlen nur theilweise erstarrte. Das Gewicht des Oxyazokörpers betrug 4 g.

Versuch II. 22 g Diazoamidobenzol-*p*-toluol und Phenol in gleicher Weise behandelt lieferte 8.9 g Base und 18 g Oxyazokörper. Die Base erwies sich als ein Gemenge von Anilin mit *p*-Toluidin, welche nach der Methode von Merz und Weith mittelst Essigsäure-anhydrid analysirt wurde. Erhalten wurden 5.0 g Acet-*p*-toluid (Schmelzpunkt 145°), entsprechend 3.5 g *p*-Toluidin und 5.1 g Acetanilid, entsprechend 3.4 g Anilin.

Hiernach sind also bei jener Reaction etwa gleiche Mengen *p*-Toluidin und Anilin ausgetreten.

Der Oxyazokörper erwies sich als ein Gemenge zweier Oxyazoverbindungen, welche durch Krystallisation auch nach der Ueberführung in Acetverbindungen nicht genau getrennt werden konnten. Der Schmelzpunkt des Gemenges lag bei etwa 122° (Oxyazobenzol 148°, Toluolazophenol 151°).

Versuch III. 25 g Diazoamidobenzol-*p*-toluol (diesmal aus Diazobenzolchlorid und Toluidin dargestellt, Schmelzpunkt 85°) und 20 g Phenol gaben in gleicher Weise verarbeitet 10.4 g Base, welche bei der Analyse 7 g Acet-*p*-toluid, entsprechend 4.9 g *p*-Toluidin und 6 g Acetanilid, entsprechend 4.1 g Anilin lieferte. Die Menge des Oxyazokörpers betrug 17.5 g. Wie bei dem vorigen Versuch war er kein einheitlicher Körper.

Diazoamidobenzol-*p*-toluol und Resorcin.

19.5 g des Diazoamidokörpers mit 15 g Resorcin gab beim halbstündigen Erwärmen auf dem Wasserbad 8 g feuchte Base, welche bei der Analyse 4 g *p*-Acettoluid, entsprechend 2.8 g *p*-Toluidin und 3.5 g Acetanilid, entsprechend 2.4 g Anilin lieferte. Das Gewicht des Oxyazokörpers betrug 14 g.

Diazoamido-*p*-chlorbenzolbenzol und Phenol.

Der Diazoamidokörper wurde durch Diazotirung von *p*-Chloranilin und Zusatz von alkoholischer Anilinlösung hergestellt.

18 g des Diazoamidokörpers mit 15 g Phenol $\frac{1}{4}$ Stunde auf etwa 90° erwärmt, gab nach dem Behandeln mit Natronlauge 4 g Rückstand, welcher sich als unveränderter Diazoamidokörper erwies. Ferner wurde erhalten 5.5 g fester Base, die ihrem Aussehen, Geruch und Schmelzpunkt (70°) nach *p*-Chloranilin war. Anilin wurde nicht

beobachtet. Der Oxyazokörper wog 7.9 g und bestand aus Oxyazobenzol vom Schmelzpunkt 148°.

Diazoamido-*p*-chlorbenzol-*p*-toluol und Phenol.

13 g des Diazoamidokörpers (dargestellt aus Diazoparachlorbenzolchlorid und *p*-Toluidin, Schmelzpunkt 129°) wurde mit 10 g Phenol 1/2 Stunde auf 80—90° und 1/4 Stunde auf 110° erhitzt. Erhalten wurden 5.5 g Base, welche sich als reiner *p*-Chloranilin erwies (Schmelzpunkt 70°). Der Oxyazokörper wog 8 g und bestand aus *p*-Toluol-azo-Phenol vom Schmelzpunkt 149°.

Vorstehende Versuche ergeben nicht nur, dass die Umwandlung der Diazoamidoverbindungen durch Phenole in Oxyazokörper eine sehr allgemeine, sondern auch eine glatt verlaufende Reaction ist. In der That kann dieselbe in kürzester Zeit sogar als Vorlesungsversuch demonstriert werden, denn man hat nur nötig etwas Diazoamidobenzol mit ein wenig Phenol einige Augenblicke im Reagenzrohr zu erwärmen und kann sofort durch Zusatz von verdünnter Natronlauge die Bildung eines darin löslichen Oxyazokörpers darthun, welcher aus der rothgelben Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden wird.

Die Discussion der bei Einwirkung von Phenolen auf gemischte Diazoamidokörper beobachteten Reaction werden wir, sobald noch etwas mehr Material vorliegt, aufnehmen.

Wir sind damit beschäftigt weitere Phenole und deren *o*-, *m*- und *p*-Substitutionsproducte auf Diazoamidoverbindungen einwirken zu lassen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnicums.

195. K. Heumann und J. Wiernik: Ueber Derivate des Diphenyläthans.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während die Leukoverbindungen und Farbstoffe, welche sich vom Triphenylmethan ableiten, in vielen Beziehungen auf das Sorgfältigste untersucht worden sind, haben die Amido- und Oxyderivate der Phenyläthane bis jetzt die Aufmerksamkeit der Theoretiker nur sehr wenig und diejenige der Farbentechniker gar nicht zu erregen vermocht, wenigstens führten die in Fabriklaboratorien gewiss hin und