

die aus einem Gemisch von *o*-Carboxylphenylphosphorsäureäther und Chlorbenzoëssäure besteht. Die Chlorbenzoëssäure wurde aus demselben mit wenig heissem Benzol extrahirt. Die Analysen derselben ergaben folgendes Resultat:

IX. 0.274 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0.5395 g Kohlensäure und 0.093 g Wasser.

X. 0.200 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0.39 g Kohlensäure und 0.067 g Wasser.

XI. 0.221 g Substanz im Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt lieferten 0.1945 g Chlorsilber.

XII. 0.192 g Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen lieferten 0.174 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden			
für $C_6H_4Cl.COOH$		IX.	X.	XI.	XII.
C	53.67	53.67	53.15	—	— pCt.
H	3.2	3.7	3.7	—	— „
Cl	22.68	—	—	22.1	22.4 „

Das  $C_6H_4$   $\begin{cases} \nearrow COCl \\ \searrow O.POCl_2 \end{cases}$  erleidet daher bei der Destillation eine

theilweise Zersetzung unter Bildung von Chlorbenzoylchlorid, das durch Wasseranziehung in Chlorbenzoëssäure übergeht.

Die Untersuchung über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Salicylsäure und über die aus demselben entstehenden neuen Producte wird weiter geführt. Eine vollständige Mittheilung erfolgt an anderer Stelle.

Universitätslaboratorium in Bern.

## 247. Th. Zincke und A. Th. Lawson: Untersuchungen über die Azoderivate des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins. I.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 12. April.)

Im Anschluss an unsere Untersuchungen über die Azoderivate<sup>1)</sup> des  $\beta$ -Naphthylamins haben wir auch einige vergleichende Versuche mit den Azoderivaten verschiedener  $\beta$ -Naphthylaminabkömmlinge angestellt, so namentlich mit den leicht zugänglichen Azoderivaten des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins.

<sup>1)</sup> Wir benutzen die gebräuchliche Bezeichnung, obgleich wir die Verbindungen als Hydrazimidoderivate ansehen.

Wie es uns scheinen wollte, zeigten diese Derivate grosse Aehnlichkeit mit denen des  $\beta$ -Naphthylamins, nur in dem Verhalten gegen Säuren konnten wir sofort Verschiedenheit constatiren; während alle Azoderivate des letzteren unter Freiwerden von Stickstoff und Bildung von Phenolen  $\beta$ -Naphthylamin regenerirten, wurde bei den Phenyl- $\beta$ -naphthylaminderivaten kein Stickstoff frei und kein Phenyl- $\beta$ -naphthylamin regenerirt. Wir haben dieses in der betreffenden Mittheilung<sup>1)</sup> auch kurz angedeutet, von einem eingehenderen Studium aber Abstand genommen, weil gerade Henriques mit der Untersuchung der Azoderivate des  $\beta$ -Naphthylamins beschäftigt war.

Erst vor Kurzem haben wir die damals gemachten Beobachtungen weiter verfolgen können und theilen, obgleich unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, das Wesentliche derselben mit, weil O. N. Witt<sup>2)</sup> sich ebenfalls mit diesen Verbindungen beschäftigt und das Verhalten derselben gegen Säuren bereits klar gelegt hat.

Unsere Versuche erstrecken sich zunächst nur auf das Benzol-azo- $\beta$ -naphthylphenylamin, dessen Sulfoverbindung von N. O. Witt untersucht worden ist.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht, man führt in bekannter Weise mit Natriumnitrit 20 g Anilin in Diazobenzolchlorid über, verdünnt die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Alkohol und setzt sie langsam und unter gutem Umrühren zu einer noch warmen Lösung von 47 g Phenyl- $\beta$ -naphthylamin in etwa 900—1000 ccm Alkohol. Das Azoderivat scheidet sich sofort krystallinisch aus und ist nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Auskochen mit etwas Alkohol zu fast allen Versuchen genügend rein; es schmilzt dann bei 138—139°.

Zur völligen Reinigung krystallisirt man es zweckmäfsig aus heisser Essigsäure um; es bildet kleine glänzende intensiv rothe Nadeln mit dunklem Metallglanz, deren Schmelzpunkt wir bei 141 bis 142° gefunden haben, während Henriques<sup>3)</sup>, welcher dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Anilin auf die Nitrosoverbindung des  $\beta$ -Naphthylphenylamins darstellte, 128—129° angiebt.

Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, denn als wir zum Vergleich die Verbindung nach der von Henriques angegebenen Methode darstellten, fanden wir den Schmelzpunkt der aus Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisirten Verbindung, welche in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten ganz mit der unsrigen übereinstimmte, bei 142°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 802. — Lawson, Dissert., Marburg 1885.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 571.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2671.

Genau in derselben Weise wie früher die Azoderivate des  $\beta$ -Naphthylamins haben wir jetzt das Derivat des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins bezüglich ihres Verhaltens gegen Säuren, gegen Brom, gegen Reductions- und Oxydationsmittel untersucht.

#### Verhalten gegen Säuren.

Während die Azoverbindungen des  $\beta$ -Naphthylamins durch Säuren unter Entwicklung von Stickstoff in  $\beta$ -Naphthylamin und Phenol gespalten werden, zerlegt sich das Benzolazo- $\beta$ -naphthylphenylamin glatt in Naphthophenazin  $C_{10}H_6N_2C_6H_4$  und Anilin, wie dieses bereits von O. N. Witt<sup>1)</sup> bezüglich der Sulfosäuren ausführlich dargelegt worden ist.

Bei unserem Präparat lässt sich die Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure, besser durch Erhitzen im geschlossenen Rohr, am einfachsten aber durch Kochen mit Eisessig und Salzsäure erreichen: Man übergiesst die Azoverbindung mit etwa der 5—6fachen Menge Eisessig, setzt 1—1½ Th. concentrirte Salzsäure zu und kocht bis alles mit bräunlich gelber Farbe in Lösung gegangen ist. Auf Zusatz von Wasser fällt das Naphthophenazin in gelblich weissen Flocken und Nadelchen aus.

Bei der leichten Zugänglichkeit des Azoderivats ist diese Methode für die Darstellung grösserer Mengen des Azins gewiss ebenso praktisch, wie die von Witt, vergleichende Versuche haben wir aber nicht angestellt.

Die glatte Spaltung in ein Azin und Anilin scheint uns eine wichtige Stütze für die Ansicht zu sein, dass die Azoderivate des  $\beta$ -Naphthylamins als Hydrazimide aufzufassen sind, resp. vorzugsweise als solche zu reagieren vermögen.<sup>2)</sup>

Wir geben deshalb auch dem Benzolazo- $\beta$ -naphthylphenylamin die Formel:  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ | \\ \diagdown N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ , welche, wie wir glauben, die erwähnte Spaltung leichter verstehen lässt, als die sonst gebräuchliche.

#### Verhalten gegen Brom.

Die Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung verläuft nach unseren Versuchen genau so, wie bei den Azoderivaten des  $\beta$ -Naphthylamins; es wird Stickstoff frei und ein gebromtes Naphthylphenylamin, nämlich das Tetrabromderivat gebildet, während bei den  $\beta$ -Naphthylaminderivaten ein Bibromnaphthylamin entsteht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 571.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3132 und XIX, 1425.

Man löst in der 15—20fachen Menge Eisessig in der Wärme auf und setzt tropfenweise Brom zu, bis die Flüssigkeit hellbräunlich geworden ist und die Entwicklung von Stickstoff aufhört. Beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Tetrabromid in langen weissen seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 200—201° lag. Zur Analyse wurden dieselben aus heissem Chloroform umkrystallisirt, wobei sich der Schmelzpunkt auf 202—203° erhöhte.

0.1881 g nach Carius behandelt gaben 0.2605 g Bromsilber.

0.4760 g gaben 11 ccm Stickstoff bei 9° und 734 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_8Br_4N$		Gefunden
Br	59.81	58.93 pCt.
N	2.62	2.68 •

Ein Tetrabromid des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins ist bereits von Streiff<sup>1)</sup> dargestellt worden; derselbe giebt den Schmelzpunkt zu 198° an. Wir haben den Versuch von Streiff wiederholt und dabei ein Bromid erhalten, dessen Schmelzpunkt durch mehrfaches Umkrystallisiren sich auf 199—200° erhöhte; im Aussehen, in der Löslichkeit u. s. w. stimmte es ganz mit dem von uns erhaltenen überein, sodass an der Identität beider trotz der Differenz im Schmelzpunkt nicht zu zweifeln ist.

#### Verhalten bei der Reduction.

Die Reduction des Azoderivats<sup>2)</sup> verläuft wie bei den Azoderivaten des  $\beta$ -Naphthylamins, man erhält Anilin und ein phenylirtes o-Naphthylendiamin (Amido- $\beta$ -naphthylphenylamin):



Als Reductionsmittel haben wir Zinnchlorür benutzt und dasselbe auf die essigsäure, mit Alkohol verdünnte Lösung einwirken lassen, nach der Entfärbung setzt man Wasser und Salzsäure zu, wodurch sich das salzsaure Salz der Amidoverbindung abscheidet.

Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter löst es sich in Alkohol und wird am besten aus Eisessig, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, umkrystallisirt. Man erhält lange, farblose, glänzende Nadeln, welche sich beim Liegen schwach violett färben.

0.1864 g lieferten 0.0980 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2HCl$		Gefunden
HCl	13.49	13.36 pCt.

Das Sulfat krystallisirt ebenfalls in Nadeln und zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse.

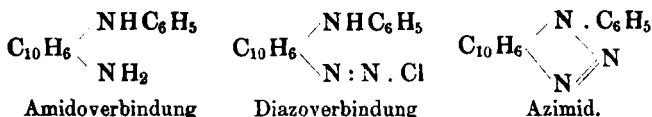
Platinchlorid, Eisenchlorid, Chromsäure fällen aus der essigsäuren Lösung der Salze braunrothe Flocken.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 158.

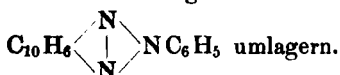
<sup>2)</sup> Vergl. auch O. N. Witt a. a. O.

Die freie Base, aus dem salzsauren Salz durch Fällen mit Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadeln und Blättchen, welche bei 138—140° schmelzen und sich leicht violett färben.

Für uns hatte das Phenyl-*o*-naphtylendiamin ein besonderes Interesse; wir hofften aus demselben durch Einwirkung von salpetriger Säure das Azimid,  $C_{10}H_6N_3C_6H_5$ , zu erhalten, entsprechend der Bildung einfacher Azimide aus den *o*-Diaminen; als Zwischenproduct wurde eine Diazoverbindung angenommen:



Das so entstehende, unsymmetrische Azimid müsste sich dann den Beobachtungen von Griess zufolge in das symmetrische, in



Eine solche Verbindung entsteht aber auch nach dem Einen von uns bei der Oxydation des Benzolazo- $\beta$ -naphtylamins und so erwarteten wir, auf diesem synthetischen Wege die bezüglich der Constitution des Oxydationsproductes gemachten Annahmen beweisen zu können.

Dies ist nicht geglückt, wir haben bei der Einwirkung von salpetriger Säure kein Azimid erhalten, sondern einen sauerstoffhaltigen Körper, dessen Natur wir noch nicht feststellen konnten.

Die Einwirkung des salpetrigsauren Natrons muss bei Ausschluss von Wasser vor sich gehen, sonst erhält man stark gefärbte, schwer zu reinigende Producte; man übergiesst das salzsaure Salz der Naphtylenverbindung mit Essigsäure und setzt viel festes, salpetrigsaures Natron hinzu, rührt von Zeit zu Zeit um und lässt längere Zeit ruhig stehen, dann wird in Wasser gegossen, das Abgeschiedene mit kaltem Alkohol von färbenden Substanzen befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält dicke, schwach bräunlich gefärbte, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, welche bei 165—166° schmelzen, durch Erwärmen der Lösung mit etwas Salzsäure oder besser mit Zinnchlorür kann der anhaftende Farbstoff entfernt werden und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet die Verbindung dann farblose, kleine Nadelchen, welche bei 172—173° schmelzen.

Aus mehreren, gut stimmenden Analysen berechnet sich ein Mittel: C = 70.18, H = 4.06, N = 15.0, welches annähernd für die Formel:  $C_{18}H_{13}N_3O_2$  stimmt; diese verlangt C = 71.2, H = 4.2, N = 13.9 pCt.

Wahrscheinlich ist ein Acetylderivat entstanden und die Verbindung trotz vielfachen Umkrystallisirens noch nicht rein; das Verhalten einer Nitroso- oder einer Nitroverbindung besitzt sie nicht.

Wir haben diese Versuche nicht fortgeführt, da wir zur Zeit mit der Darstellung von Orthoderivaten secundärer Aminbasen der Benzolreihe und deren Ueberführung in Azimide beschäftigt sind und die Resultate abwarten wollen.

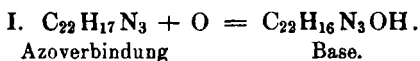
#### Verhalten bei der Oxydation.

Die Azoderivate des  $\beta$ -Naphthylamins geben, wie der Eine von uns gefunden hat<sup>1)</sup>, bei der Oxydation 2 Atome Wasserstoff ab und gehen in farblose, ziemlich indifferente Verbindungen über, in denen

die drei Stickstoffatome als  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N}$  angenommen werden müssen und welche daher als Azimidoderivate aufzufassen sind.

Das Benzolazo- $\beta$ -phenyl-naphthylamin zeigt insofern ein ganz analoges Verhalten, als es von Chromsäure glatt und leicht oxydirt wird; dabei entsteht aber nicht, wie wir voraussetzten, eine Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3$ , entsprechend der Formel:  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , sondern das chromsaure Salz einer starken Base, welche gut charakterisirte Salze bildet und deren Verhalten durchaus das einer Ammoniumbase ist.

Die Oxydation verläuft demnach unter Bildung einer Hydroxylgruppe, sei es, dass der Wasserstoff im Ammoniakrest in Hydroxyl übergeht oder dass ein Molekül Wasser mit in Reaction tritt.



Die Base selbst haben wir bis jetzt nur in wässriger oder alkoholischer Lösung durch Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd erhalten können. Die Lösung derselben zeigt grünliche Fluorescenz, schmeckt bitter und reagirt stark alkalisch; sie fällt Metallsalze und macht Ammoniak frei. Durch Neutralisiren mit Salzsäure wird das Chlorid zurück erhalten.

Erwärmt man die Lösung oder lässt sie im Vacuum verdampfen, so tritt Färbung ein und es scheidet sich ein rother, indifferenter Körper aus, welchen wir noch nicht näher untersucht haben.

Auch beim Versetzen der heissen, concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit einem sehr grossen Ueberschuss concentrirter Kalilauge scheidet sich der erwähnte, rothe Körper ab, wendet man weniger Kali an, aber immer noch eine überschüssige Menge, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz wieder aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3132.

Was die Constitution des basischen Körpers angeht, so muss in demselben eine Hydroxylgruppe und ein fünfwerthiges Stickstoffatom angenommen werden; je nach der Auffassung der verwendeten Azoverbindung können dann zwei verschiedene Formeln geltend gemacht werden.

Giebt man derselben die Formel:  $C_{10}H_6 \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ N : N \cdot C_6H_5 \end{cases}$ , so

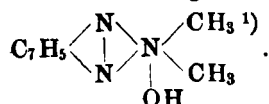
kann die Base durch  $C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ \vdots \\ N - C_6H_5 \\ \vdots \\ N - N \cdot C_6H_5 \end{cases}$  ausgedrückt werden, nimmt

man aber an, dass das Azoderivat des  $\beta$ -Phenylnaphtylamins auch als Hydrazimidoverbindung zu reagiren vermag, entsprechend

der Formel:  $C_{10}H_6 \begin{cases} N \cdot C_6H_5 \\ \vdots \\ N \cdot NHC_6H_5 \end{cases}$  so kommt man zu dem Ausdruck

$C_{10}H_6 \begin{cases} N \\ \vdots \\ N \\ \vdots \\ N \end{cases} \begin{cases} C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5 \\ \vdots \\ OH \end{cases}$ , welchem wir aus mancherlei Gründen den Vorzug geben.

Die Base würde dann zu der Klasse der Azammoniumverbindungen gehören, wie wir die aus secundären Azimiden, z. B. aus Toluolazimid  $C_7H_6N_3H$  durch Einwirkung von Jodalkyl entstehenden Verbindungen genannt haben und als Diphenylnaphthalinazammoniumhydroxyd zu bezeichnen sein; sie entspricht dem von uns dargestellten Dimethyltoluolazammoniumhydroxyd



Die Annahme einer Verschiebung der einen Phenylgruppe hat nichts gezwungenes, da derartiges bei der Bildung complicirter Azimide von Griess mehrfach beobachtet worden ist.

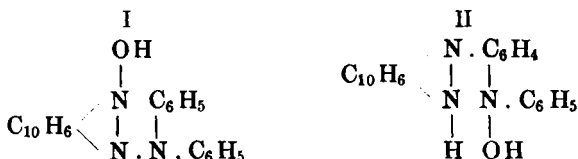
Bei der gegebenen Auffassung des Oxydationsproductes steht überdies das Verhalten des Benzol-azo- $\beta$ -Phenylnaphtylamins bei der Oxydation im Einklang mit dem des Benzol-azo- $\beta$ -naphtylamins. Während im letzteren Falle ein primäres Azoderivat  $\begin{smallmatrix} NH_2 \\ | \\ R-N_2-R \end{smallmatrix}$  oxydirt wird und ein tertiäres Azimid  $\begin{smallmatrix} R \\ | \\ R-N_3-R \end{smallmatrix}$  entsteht, unter-

<sup>1)</sup> Unsere hierauf bezügliche Untersuchung ist bereits abgeschlossen und an die Redaction der »Annalen« eingesandt worden.

liegt im ersteren Falle ein secundäres Azoderivat  $\ddot{R} \begin{smallmatrix} \text{NHR}' \\ \text{N}_2\ddot{R}' \end{smallmatrix}$  <sup>1)</sup> der

Oxydation, dabei ein quaternäres Azimid  $\ddot{R} \text{N}_3 \ddot{R}_2 \text{OH}$  liefernd.

Natürlich geben wir diese theoretischen Auseinandersetzungen mit einigem Vorbehalt; sie erscheinen uns aber als die nächstliegenden. Anfangs dachten wir allerdings daran, die gleich zu beschreibenden Salze von der Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3$  abzuleiten und diese als eine tertiäre Base anzusehen. Dann hätten die Salze aber durch Alkali leicht zersetzt werden müssen, was thatsächlich nicht der Fall ist. Möglich wäre es allerdings, dass jene Base bei der Bildung die Elemente des Wassers addire und so eine Ammoniumbase liefere, für welche dann die Formeln:



in Betracht kommen können.

Ganz abgesehen davon, dass in diesen Formeln kein 5 werthiges Stickstoffatom enthalten, sind dieselben dadurch unwahrscheinlich, dass man kein Anhydrid, welches von Neuem Salze zu bilden im Stande ist, erhält, sondern einen indifferenten Körper.

Durch das Studium andrer hierher gehörigen Derivate hoffen wir übrigens die noch vorhandenen Zweifel beseitigen zu können.

Zur Herstellung des Oxydationsproductes löst man das Azoderivat des  $\beta$ -Phenyl-naphthylamins in etwa der zehnfachen Menge heissen Eisessig, erhitzt bis nahe zum Sieden und setzt langsam so lange eine heisse concentrirte Lösung von dichromsaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit eine braunrothe Farbe angenommen hat. Die Einwirkung ist keine heftige und man lässt daher zweckmässig nach dem Zusatz des chromsauren Salzes einige Minuten kochen, verdünnt dann mit dem gleichen Volum heissen Wassers und stellt zum Abkühlen hin, wobei sich das Dichromat der Base in schönen gelben Nadeln abscheidet, nur ein verhältnissmässig kleiner Theil bleibt in Lösung.

Um das chromsaure Salz in andere Salze überzuführen, übergiesst man es mit Alkohol, setzt genügend Salzsäure hinzu und erhitzt bis alle Chromsäure reducirt ist; beim Erkalten, resp. nach Zusatz von Wasser scheidet sich dann der Chlorid der Base ab, aus dem leicht andere Salze: Sulfat, Nitrat etc. dargestellt werden können.

<sup>1)</sup> Die Namen und Formeln sollen nur die Herkunft der Azoderivate bezeichnen, nicht deren Constitution.



Alle von uns untersuchten Salze zeigen in wässriger und alkoholischer Lösung grünlische Fluorescenz und schmecken intensiv bitter. Denselben bitteren Geschmack zeigen auch die entsprechenden Dimethyl- und Dibenzyltoluolazammonsalze.

Das Chlorid giebt mit vielen Metallchloriden Doppelsalze, welche in Wasser wenig löslich sind, einige z. B. des Zinnchlorür-, Quecksilberchlorid- und Zinkchloriddoppelsalz lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Das Chlorid:  $C_{22}H_{16}N_3Cl$  krystallisirt in gut ausgebildeten, anscheinend monoklinen, glänzenden Prismen; in Alkohol ist es leicht, in Wasser schwieriger löslich. Beim Uebergiessen mit Wasser werden die glänzenden Krystalle matt und undurchsichtig.

0.3096 g gaben 0.1173 g AgCl.

0.3021 g gaben im Schiffchen verbrannt 0.1376 g  $H_2O$ , die Kohlenstoffbestimmung verunglückte.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.93	9.37 pCt.
H	4.47	4.74 „

Beim Erhitzen zersetzt sich das salzsaure Salz, wobei sich ein charakteristischer Geruch bemerkbar macht (Chlorbenzol?) Mit einer Lösung von jodsaurem Kali und concentrirter Salzsäure zusammengebracht, bildet sich ein Chlorjodadditionsproduct, welches sich in krystallischen Flocken ausscheidet; in Alkohol ist es löslich, krystallisirt aber nicht gut<sup>1)</sup>.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{22}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$ , scheidet sich als krystallinischer, schwach röthlicher Niederschlag aus, wenn die alkoholische Lösung des Doppelsalzes mit Platinchlorid versetzt wird. In Wasser ist es nur wenig löslich.

I. 0.2718 g gaben 0.075 g Wasser und 0.4995 g Kohlensäure.

II. 0.1974 g gaben 13.5 cc Stickstoff bei 8° und 751 mm Druck.

III. 0.2068 g hinterliessen beim Gleichen 0.0384 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
C	50.24	50.11 pCt.
H	3.04	3.06 „
N	7.99	8.16 „
Pt	18.45	18.57 „

Das schwefelsaure Salz,  $C_{22}H_{16}N_3H.SO_4$  ist bedeutend schwerer löslich als das salzsaure Salz; man erhält es durch Ver-

<sup>1)</sup> Gelegentlich der Untersuchung der Azammonimenderivate aus Toluolazimid sind wir auf diese Bildungsweise von Chlorjodadditionsproducten organischer Basen aufmerksam geworden. Aus den Jodiden lassen sie sich leicht durch Oxydation mit Königswasser erhalten. Beobachtet sind solche Additionsproducte zuerst von Weltzien; in neuerer Zeit sind sie untersucht worden von Ostermayer und Dittmar, sowie von Dobbin und Masson.

setzen einer heissen wässrigen Lösung des letzteren mit überschüssiger Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet es sich in glänzenden durchsichtigen Prismen und Nadeln ab. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden Krystallen.

0.2194 g gaben 0.1256 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet	Gefunden
$\text{SO}_3$	19.1	19.6 pCt.

Das salpetersaure Salz  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{NO}_3$  ist ebenfalls schwer löslich und scheidet sich aus der heissen verdünnten Lösung des Chlorids oder Sulfats auf Zusatz von Salpetersäure in langen, flachen, glänzenden Nadeln aus; in heissem Alkohol ist es leicht löslich.

0.2194 g lieferten 28.25 ccm Stickstoff bei  $9^\circ$  und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14.58	15.11 pCt.

Das chromsaure Salz  $(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ist in Wasser sehr wenig löslich, in heisser Essigsäure löslich. Nach der oben angegebenen Methode erhält man es in langen, gelben Nadeln, welche am Licht bräunlich werden.

I. 0.2632 g gaben beim Glühen 0.0458 Chromsäure.

II. 0.1411 g gaben 0.0252 g Chromsäure.

III. 0.2151 g lieferten 18.25 Stickstoff bei  $9^\circ$  und 740 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	17.81	17.4 17.86 pCt.
N	9.77	9.93 ,

Das pikrinsaure Salz scheidet sich in intensiv gelben, kleinen Nadelchen ab, wenn eine heisse, verdünnte, alkoholische Lösung des Chlorid mit Pikrinsäure versetzt wird. Es schmilzt bei  $243^\circ$  und ist in Wasser sehr wenig löslich.

## 248. Th. Zincke und A. Th. Lawson: Untersuchungen über Orthoamidoazoverbindungen und Hydrazimidoverbindungen. II.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. April.)

In unserer ersten Mittheilung <sup>1)</sup> über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, dass das *o*-Amidoazotoluol mit Leichtigkeit beständige und sehr charakteristische Diazoerbindungen zu geben im Stande ist. Bemerkenswerth ist das Perbromid durch seine Krystallisations-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1452.