

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 krystallisiert daraus in kleinen glänzenden Krystallen.

0.2194 g gaben 0.1256 g BaSO₄.

Berechnet	Gefunden
SO ₃ 19.1	19.6 pCt.

Das salpetersaure Salz C₂₂H₁₆N₃NO₃ 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° und 742 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 14.58	15.11 pCt.

Das chromsaure Salz (C₂₂H₁₆N₃)₂Cr₂O₇ 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° und 740 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
Cr ₂ 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° 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 Mittheilung¹⁾ 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 Krystallisat-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1452.

fähigkeit und das Imid durch den leichten Zerfall in N₂ und die Verbindung: C₇H₆N₃C₇H₇.

Das Hauptinteresse beansprucht aber das Reductionsproduct jener Diazoverbindungen; wie wir gefunden haben, gelingt es nicht, Wasserstoffatome zu addiren, die Einwirkung des Reductionsmittels beschränkt sich auf den Ersatz des negativen Bestandtheiles durch Wasserstoff. Man erhält keine Hydrazinverbindung, sondern einen indifferenten Körper, gewissermaassen ein Diazohydür



Sieht man von der Bildung dieser letzten Verbindung ab, so liegt zunächst kein Grund vor, für die Diazoverbindungen des *o*-Amidoazotoluols eine besondere Auffassung, abweichend von der gewöhnlichen, geltend zu machen.

Mit Recht wird man aber zögern, das Reductionsproduct als ein Diazohydür, entsprechend der Formel C₇H₆ $\begin{smallmatrix} \text{N : NH} \\ \diagdown \\ \text{N : NC}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$, anzusehen, man wird vielmehr der folgenden Formel den Vorzug geben:



Bei der Bildung des Hydrüs aus den Diazoverbindungen würde eine ähnliche Verschiebung der Bindungen vor sich gehen, wie man sie bei der Bildung der Azine aus Diketonen und *o*-Diaminen annimmt.

Das Azin aus Phenanthrenchinon und *o*-Phenyldiamin wird beispielsweise nicht mehr als



aufgefasst.

Im Hinblick auf die leichte Rückverwandlung des Hydrüs in eine Diazoverbindung — Brom führt dasselbe fast quantitativ in Perbromid über — muss dann aber auch die Möglichkeit betont werden, dass jene Gruppierung der Stickstoffatome bereits in dem Diazoderivate enthalten ist.

Wir hofften nun durch das Studium der Combinationen der Diazoderivate des *o*-Amidoazotoluols mit Phenolen und Aminen diese Frage einer Entscheidung näher bringen zu können.

Liegt eine Verbindung entsprechend der Formel C₇H₆ $\begin{smallmatrix} \text{N : NCl} \\ \diagdown \\ \text{N . NC}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ vor, so war zu erwarten, dass die Combinationen sich sehr leicht bei der Reduction zersetzen, die Naphtolverbindung z. B. in *o*-Toluylendiamin, Amidonaphtol und *p*-Toluidin; muss aber die

Structur durch $C_7H_6\begin{array}{c} N \cdot N \\ | \quad | \\ N \cdot N \cdot C_7H_7 \end{array} Cl$ ausgedrückt werden, so konnten

die Combinationen Reductionsmitteln gegenüber dieselbe Beständigkeit zeigen, wie das Diazohydrr.

Unsere Versuche sind angestellt worden mit den beiden Naph-tolderivaten und dem β -Naphtylaminiderivat, haben aber unseren Erwartungen nicht ganz entsprochen; das Verhalten der betreffenden Verbindungen ist derartig, dass mit Bestimmtheit ein Schluss nicht gezogen werden kann. Die angeregte Frage muss vorläufig eine offene bleiben.

o-Diazoazotoluol und α -Naphtol.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht in folgender Weise: Je 5 g *o*-Amidoazotoluol werden in 50 g Alkohol gelöst, 5 g concentrirte Salzsäure zugesetzt und nach dem Abkühlen langsam eine Lösung von 1.6 g Natriumnitrit in der fünffachen Menge Wasser zugegeben. Die Lösung des Diazosalzes wird dann mit einer alkoholischen Lösung von 3 g α -Naphtol vermischt und so lange concentrirte Natronlauge zugesetzt, als noch Abscheidung eines tiefrothen Niederschlags erfolgt.

Derselbe besteht im Wesentlichen aus dem Natriumsalz und wird nach dem Auswaschen durch Digeriren mit Essigsäure zerlegt und die freie Disazoverbindung dann durch Umkristallisiren aus Anilin gereinigt. Sie krystallisiert daraus in braunrothen, zu Warzen vereinigten Nadelchen, welche bei 210° schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwerlöslich; in verdünnter alkoholischer Natronlauge löst sie sich leicht mit violettrother Färbung; in wässriger Natronlauge ist sie unlöslich; von Wasser wird das Natriumsalz zerlegt.

0.1606 g gaben 0.4469 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.

0.2601 g gaben 33.5 ccm Stickstoff bei 16° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_7H_7\begin{array}{c} N_2C_{10}H_6OH \\ N_2C_7H_7 \end{array}$	Gefunden
C 75.78	75.90 pCt.
H 5.26	5.54 >
N 14.73	14.85 >

Beim Kochen der alkoholischen oder essigsauren Lösung mit Zinnchlorür tritt langsam Reduction ein, setzt man nach Entfärbung der Flüssigkeit genügend Wasser zu, so fällt aus der anfangs milchigen Flüssigkeit in kleinen glänzenden Blättchen eine Verbindung aus, welche identisch mit dem Oxydationsproduct aus *o*-Amidoazotoluol ist.

Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt der Substanz — Toluolazimidotoluol: $C_7H_6N_3C_7H_7$ — bei 126° .

Die Analyse ergab:

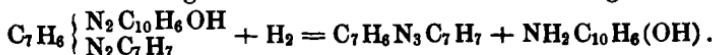
0.2091 g lieferten 0.5754 g Kohlensäure und 0.1122 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
C 75.34	75.03 pCt.
H 5.83	5.97 >

Die von dieser Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und stark eingedampft; es krystallisierten dann auf Zusatz von Salzsäure weisse Blättchen und Warzen heraus, welche salzaures Amido- α -Naphthol waren. Mit Eisenchlorid oxydiert lieferten sie α -Naphtochinon, welches an seinem Schmelzpunkt (125°) und der Ueberführung in die Anilinverbindung (Schmelzpunkt 191°) sicher erkannt wurde.

Die letzte Mutterlauge enthielt nur geringe Mengen von Substanz; sie gab auf Zusatz von Alkali schwachen Geruch nach Toluidin, welches auch mit Wasserdämpfen überdestillirt werden konnte; außerdem ist wahrscheinlich noch σ -Toluylendiamin vorhanden gewesen.

Sieht man von diesen letzteren Spaltungsproducten ab, so kann man die Einwirkung des Zinchlorürs durch die Gleichung ausdrücken:



α -Diazoazotoluol und β -Naphthol.

Die Reaction tritt auch hier erst nach Zusatz von Natronlauge ein; man verfährt daher genau wie bei der α -Naphtolverbindung angegeben, erhält aber nicht das Natriumsalz, sondern die freie Disazo-verbindung, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Benzol leicht gereinigt werden kann. Dieselbe krystallisiert in tiefrothen, langen, vierseitigen Prismen von intensivem grünen Metallglanz, schmilzt bei 177° und ist in Alkohol, Aceton, Benzin schwer löslich, in Chloroform, Benzol und Xylool leicht löslich. Alkoholische Natronlauge löst nur geringe Mengen.

0.1975 g gaben 25.75 ccm Stickstoff bei 17° und 744 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 14.73	14.81 pCt.

Die Reduction verläuft rascher als bei der isomeren α -Verbindung und wird am besten in chloroformalkoholischer Lösung vorgenommen; man dampft dann das Chloroform und einen Theil des Alkohols ab und setzt Wasser zu, wodurch wie bei der α -Verbindung das Azimid $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_3\text{C}_7\text{H}_7$ ausfällt.

0.1824 g der umkrystallisierten bei 126° schmelzenden Substanz gaben 30 ccm Stickstoff bei 15° und 750 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 18.83	19.01 pCt.

Das Filtrat wurde wie bei der α -Verbindung behandelt und so eine Krystallisation von salzaurem β -Amidonaphthol gewonnen,

das nach einmaligem Umkristallisiren rein war und mit Eisenchlorid das charakteristische β -Naphthochinon lieferte.

Bei weiterem Eindampfen wurde salzaures *p*-Toluidin abgeschieden und aus der letzten Lauge konnte salzaures *o*-Toluylendiamin erhalten werden, welches durch die Verbindung mit Phenanthrenchinon (Schmelzpunkt 214°) nachgewiesen wurde.

Die Reduction verläuft also im Wesentlichen in derselben Weise wie bei der α -Verbindung, nur dass augenscheinlich in grösserer Menge *p*-Toluidin und *o*-Toluylendiamin entstehen.

o-Diazoazotoluol und β -Naphtylamin.

Beide wirken sehr leicht auf einander ein; man vermischt die auf die angegebene Weise dargestellte Lösung der Diazoverbindung mit einer alkoholischen Lösung von β -Naphtylamin und setzt wenn nötig zur Ausfällung der Verbindung etwas Wasser zu. Durch Umkristallisiren aus heissem Alkohol wird sie gereinigt und bildet dann tiefrothe glänzende Blättchen, welche bei 201—203° schmelzen; in Chloroform und Benzol ist die Verbindung leicht löslich.

0.1056 g gaben 16 ccm Stickstoff bei 8° und 748 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
für C ₇ H ₆ { N ₂ C ₁₀ H ₆ NH ₂ { N ₂ C ₇ H ₇	
N 18.47	18.01 pCt.

Bei der Reduction verbält sich die Verbindung ganz ähnlich den Napholderivaten; es entsteht ebenfalls das Azimid C₇H₆N₃C₇H₇ wahrscheinlich neben *o*-Naphtylendiamin. Auch durch Kochen mit Salzsäure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung tritt Spaltung ein, dieselbe verläuft complicirt, doch konnten wir mit Sicherheit das vorerwähnte Azimid (Schmelzpunkt 125°) nachweisen.

Auf die Darstellung weiterer Combinationen haben wir Verzicht geleistet; besonderes Interesse bieten dieselben nicht und das allgemeine Verhalten derselben dürfte durch obige Versuche genügend festgestellt sein. Dieselben haben ergeben, dass jene Verbindungen nicht die Beständigkeit des Diazhydrärs zeigen, sie werden vielmehr leicht durch Zinnchlorür reducirt und verhalten sich die verschiedenen Derivate diesem Reagens gegenüber im Allgemeinen ziemlich gleich; ein Theil der Verbindung wird in das s. g. Azimid und Amidonaphthol resp. Naphtylendiamin gespalten, ein anderer Theil zersetzt sich so, wie man es von derartigen Disazoverbindungen voraussetzen konnte, nämlich in Toluidin, Toluylendiamin und Amidonaphthol resp. Naphtylendiamin.

Der bei 126° schmelzende Körper — das s. g. Toluolazimidotoluol — entsteht demnach bei verschiedenen Reactionen aus dem *o*-Amidoazotoluol: zunächst durch Oxydation, denn aus dem Diazo-

imid und endlich durch Reduction der Combinationen der Diazoverbindungen mit Phenolen und Aminen.

Für die angeregten Fragen nach der Constitution der Diazoverbindungen des *o*-Amidoazotoluols sind diese Bildungsweisen vorläufig ohne grosse Bedeutung; die Bildung jener Verbindung, die ihr gegebene Constitution als richtig vorausgesetzt, ist auch verständlich, wenn die Diazoverbindungen nicht in besonderer Weise formulirt werden. Für das Hydrür erscheint uns allerdings die Formel:



als die einzige zulässige und würde man bei der Verwandlung desselben in das Perbromid ein Zurückgeben in die ursprüngliche Bindung der Stickstoffatome anzunehmen haben, wenn man die Diazoverbindungen analog den einfacheren formuliren will.

Diazoderivate des *p*-Amidoazotoluols ($\text{CH}_3\overset{1}{\text{N}}\overset{2}{\text{H}}\overset{3}{\text{N}}_2$)

Im Anschluss an die verschiedenen Versuche mit dem *o*-Amidoazotoluol haben wir einige Versuche mit der isomeren *p*-Verbindung angestellt. Es lag uns namentlich daran, das Verhalten der Diazoderivate gegenüber Reductionsmitteln kennen zu lernen, zu sehen ob auch hier ein Hydrür sich bilde oder ob die Reduction zu einem Hydrazin führe. Es hat sich ergeben, dass weder die eine noch die andere Verbindung bei der Reduction entsteht, sondern vollständige Spaltung der Diazoverbindungen erfolgt.

Die Diazoverbindungen des *p*-Amidoazotoluols lassen sich in derselben Weise darstellen, wie die der *o*-Verbindung. Man löst in Alkohol, setzt überschüssige Säure zu und leitet unter guter Abkühlung salpetrige Säure ein; durch Zusatz von Aether werden dann die Salze gefällt. Dieselben sind weniger intensiv gefärbt und verpuffen stärker als die entsprechenden *o*-Verbindungen. Beim Erwärmen mit Wasser, Alkohol, verdünnter Jodwasserstoffsäure tritt Stickgasentwickelung ein, aber die Zersetzung ist keine glatte.

Salpetersaures *p*-Diamoazotoluol bildet bräunlich gelbe, feine Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

p-Diamoazotoluolperbromid scheidet sich als gelber krystallinischer Niederschlag ab, wenn die Lösung der Diazosalze mit Bromwasser versetzt wird, beim Stehen geht der Niederschlag in feine, violettgefärbte Nadeln über, welche bei 96° schmelzen.

0.2939 g erforderten nach dem Glühen mit CaO 18.25 ccm $\frac{1}{10}$ Silbernitratlösung.

	Berechnet	Gefunden
Br	50.31	49.65 pCt.

p-Diamoazoiimid entsteht aus dem Perbromid durch Uebergießen mit alkoholischem Ammoniak, wobei eine Stickgasentwickelung

nicht wahrnehmbar war. Die Verbindung bildet feine, lange, schwach gelbliche Blättchen, welche bei 58—60° schmelzen; sie lässt sich aus Alkohol und aus Eisessig umkrystallisiren, zersetzt sich beim Erhitzen vollständig unter Bildung brauner Producte, ebenso in Berührung mit Schwefelsäure.

0.1254 g gaben 29.76 ccm Stickstoff bei 10° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	27.89	28.03 pCt.

Die Reduction der Diazosalze wurde mit Zinkstaub und Essigsäure, mit Zinnchlorid und mit schwefligsaurem Natrium versucht. Die beiden ersten Reductionsmittel führten sofort, auch bei sorgfältiger Kühlung und starker Verdünnung eine Spaltung in *o*-Toluidin und *o-m*-Toluylendiamin herbei, letzteres liess Diazoazotoluolsulfosaures Natron entstehen.

Dasselbe bildet einen feinen, krystallinischen, röthlichen Niederschlag, in Wasser ist es schwer, in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, glänzenden Schuppen.

0.2053 g gaben 0.0421 g Na₂SO₄.

Ber. für C ₇ H ₆ <	N ₂ SO ₃ Na	Gefunden
N ₂ C ₇ H ₇		
Na	6.76	6.62 pCt.

Bei der Reduction erleidet das diazosulfonsaure Salz ebenfalls vollständige Spaltung; wir haben dasselbe in Wasser vertheilt, Zinkstaub zugesetzt und dann allmählich Essigsäure zugefügt.

Nach beendeteter Reduction wurde abfiltrirt, überschüssiges Alkali zugesetzt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterliess derselbe einen Rückstand, welcher keine reducirenden Eigenschaften besass, mit Eisenchlorid intensiv grün wurde und beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure Toluchinon (Schmelzpunkt 67°) lieferte, also im Wesentlichen ein Gemisch von *o*-Toluidin und *o-m*-Toluylendiamin war.

Mit den Naphtholen combiniren sich die Diazosalze des *p*-Amidoazotoluols leicht; wir haben nur das β -Napholderivat dargestellt. Dasselbe bildet tief rothe Nadeln, schmilzt bei 186° und ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich.

0.2288 g gaben 29.6 ccm Stickstoff bei 16° und 748 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14.73	14.83 pCt.

Von Zinnchlorür wird die Verbindung leicht reducirt; es bildet sich *β*-Amidonaphthol, *o*-Toluidin und *o-m*-Toluylendiamin.

Die Diazosalze des *p*-Amidoazotoluols, sowie das Perbromid gleichen demnach nur theilweise den entsprechenden Ver-

bindungen des *o*-Amidoazotoluols; sie verhalten sich bei der Reduction durchaus anders, sie vermögen kein Hydrür zu bilden, sondern zerfallen sofort. Ferner zeigt das Diazoimid ein abweichendes Verhalten, es ist bedeutend beständiger und zerfällt beim Erhitzen nicht in N_2 und einen Körper $C_7H_6N_3C_7H_7$, sondern erleidet eine tiefer gehende Zersetzung, welche zu keinem gut charakterisirten Körper führt.

249. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Azoniumbasen.

(Erste Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die vor kurzem von mir vorgeschlagene Constitutionsformel¹⁾ des Saffranins fasst dasselbe auf als das asymmetrische Diamidoderivat einer hypothetischen Base:



welche wir als Phenylphenazoniumhydroxyd bezeichnen könnten. Die Darstellung dieser Base ist bis jetzt nicht in befriedigender Weise gelungen. Nietzki, welcher versucht hat²⁾, sie durch vollständige Entamidirung des Phenosaffranins zu gewinnen, erhielt zu geringe Ausbeuten, um irgend welche Bestätigung der vermuteten Constitution zu versuchen, was doch bei dem Mangel jeglicher Analogie gerade hier besonders wünschenswerth erscheinen musste.

Die Leichtigkeit, mit welcher die meisten Orthodiketone auf Orthodiamine einwirken, machte es mir nicht unwahrscheinlich, dass auch die Phenylderivate solcher Orthodiamine bei gleicher Behandlung angegriffen werden würden. War dies der Fall, dann mussten in dieser Reaction die gesuchten Azoniumbasen gebildet werden.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3121.

²⁾ Nietzki, diese Berichte XIX, 3217.