

Soweit die bis jetzt erhaltenen Resultate. Wir werden, da die allgemeine Gültigkeit dieser Reaction von uns unabhängig von den Veröffentlichungen der Herren Heumann und Oeconomides gefunden wurde, diese Arbeit und zwar im Einverständniss mit Hrn. Prof. Heumann weiter fortsetzen.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

335. B. Fischer und H. Wimmer: Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hatte der Eine von uns ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Diazoamidobenzol mitgetheilt.¹⁾

Dasselbe beruhte darauf, dass von zwei Molekülen Anilin in salzsaurer Lösung das eine durch Zusatz von Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid verwandelt und hierauf durch Eintragen von Natriumacetat die Bildung des Diazoamidobenzols vermittelt wurde. Der Schmelzpunkt wurde damals zu 98° angegeben, abweichend von früheren Angaben, nach welchen das Diazoamidobenzol bei 91° schmelzen sollte. Diese Mittheilung scheint keine grosse Beachtung gefunden zu haben, wenigstens theilen Staedel und Bauer²⁾ gleichfalls eine Methode zur Darstellung von Diazoamidobenzol mit, ohne dass jedoch über den Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindung irgend welche Angaben gemacht wären.

Wir haben inzwischen Gelegenheit gehabt, sowohl die von uns als die von Staedel und Bauer angegebene Methode zu vergleichen, und zunächst gefunden, dass allerdings nach beiden Diazoamidobenzol sich leicht darstellen lässt und dass dasselbe nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 98° zeigt. Zugleich aber möchten wir darauf aufmerksam machen, dass beide Methoden gleich einfach sind, dass sich dagegen nach der von dem Einen von uns angegebenen sowohl einfache als auch gemischte Diazoamidoverbindungen darstellen lassen.

Die in dem vorhergehenden Aufsatz »zur Bildung der Oxyazoverbindungen« mitgetheilte Reaction durch Zusammenbringen von Diazoamidoverbindungen mit Phenolen musste voraussichtlich ein Mittel

¹⁾ Diese Berichte XVII, 641.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1952.

abgeben zur Entscheidung der Frage, ob das nach der genannten Methode dargestellte Diazoamidobenzol verunreinigt sei oder nicht. Eine Verunreinigung könnte nach der ganzen Lage der Sache lediglich in Amidoazobenzol bestehen. Wir haben daher besonders bei der Darstellung des Azobenzolresorcins sorgfältig darauf gefahndet, ob unter den Reactionsproducten Amidoazobenzol sich nachweisen lassen würde.

Es ist dies bei wiederholt angestellten Versuchen nicht gelungen, so dass wir nunmehr der Ueberzeugung Ausdruck geben möchten, dass nach der von uns angezogenen Methode sich reines Diazoamidobenzol darstellen lässt und dass dasselbe bei 98° schmilzt.

Die Uebertragung der gleichen Methode auf das *p*-Toluidin bot selbstverständlich irgend welche Schwierigkeiten nicht; es wurde vielmehr mit Leichtigkeit das schon öfter beschriebene Diazoamido-*p*-toluol gewonnen. Dagegen führten die Versuche, nach der nämlichen Methode das Diazoamido-*o*-toluol zu gewinnen, eine Verbindung, die unseres Wissens bisher überhaupt noch nicht beschrieben worden ist, zunächst nicht zum erwünschten Ziel, und erst nähere Bekanntschaft der Reaction lehrte uns ein krystallisirtes Product darzustellen.

Diazoamido-*o*-toluol.

Verfährt man in der Weise, dass man 2 Moleküle *o*-Toluidin mit 3 Molekülen Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser löst, unter Eintragen von Eisstücken kühlt und hierauf eine Lösung von einem Molekül Natriumnitrit zufließen lässt und nach einigen Augenblicken die freie Mineralsäure durch Zufügen von Natriumacetat wegnimmt, so tritt allerdings die Bildung des Diazoamido-*o*-toluols ein, dasselbe scheidet sich indessen als ölige Masse ab, welche trotz aller angewandten Mühe zum Krystallisiren nicht zu bringen war. In einem Falle allerdings erhielten wir aus etwa 10 g *o*-Toluidin beim Absaugen auf Thontellern ein krystallisirtes Product, welches alle Eigenschaften einer Diazoamidoverbindung zeigte und bei 134—135° schmolz. Die geringe Ausbeute (etwa 0.4 g), sowie der gefundene Schmelzpunkt legten es nahe, dass hier nicht Diazoamido-*o*-toluol, sondern Diazoamido-*p*-toluol vorlag, welches aus dem das *o*-Toluidin verunreinigenden *p*-Toluidin sich gebildet hatte, eine Annahme, welche im weiteren Verlauf der Untersuchung ihre volle Bestätigung fand. Indessen gelang es später unter Einhaltung nachfolgender Bedingungen das krystallisirte Diazoamido-*o*-toluol zu erhalten.

Zwei Moleküle *o*-Toluidin wurden in 3 Molekülen Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser gelöst, in die durch eine Kältemischung auf —5° C. abgekühlte Lösung unter Umrühren eine Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit eingegossen und nach kurzer Zeit soviel Natriumacetat in die Substanz eingetragen, als zur Bindung der freien

Salzsäure nothwendig war. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, es schieden sich allmählich krystallinische Massen von lelbhaft gelbrother Farbe aus, welche nach einiger Zeit vollständig fest wurden. Es wurde dabei Sorge getragen, dass die Temperatur der Flüssigkeit über -5°C . nicht hinaus ging. Nach etwa 6 Stunden wurde abfiltrirt und das Diazoamido-*o*-toluol auf Tellern abgesaugt. Die Reinigung desselben bot wiederum Schwierigkeiten, indem durch Auflösen in Alkohol, Aether und sonstigen Lösungsmitteln bei freiwilliger oder beschleunigter Verdunstung jedesmal Schmierer resultirten. Schliesslich führte folgender Weg zum Ziel. Es wurde die Verbindung in möglichst wenig stark abgekühltem Alkohol gelöst und nun dieselbe durch Zusatz von Eisstückchen aus dieser Lösung ausgeschieden. Sie bildete in gleicher Weise mehrfach behandelt ein orangefarbenes Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop die Gestalt kurzer, dicker Krystallnadeln aufwies.

Die Verbindung schmolz vorerst bei $49-50^{\circ}$, nach wiederholter Reinigung stieg der Schmelzpunkt auf 51° . Indessen möchten wir unter den gegebenen Verhältnissen eine Garantie für die Richtigkeit des angegebenen Schmelzpunktes nicht übernehmen.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{NHC}_7\text{H}_7$
N 18.66

Gefunden
19.02 pCt.

Diazoamidoxylol.

Nach den bei dem Diazoamido-*o*-toluol gemachten Erfahrungen durften wir hoffen auch das Diazoamidoxylol in ähnlicher Weise gewinnen zu können.

Obgleich aber mit sorgfältig und wiederholt gereinigtem Xylidin und unter starker Abkühlung gearbeitet wurde, gelang es doch nicht, das Reactionsproduct zum Krystallisiren zu bringen. Zwei Moleküle Xylidin wurden in 3 Molekülen Salzsäure und der entsprechenden Menge Wasser gelöst und in die auf -5°C . abgekühlte Lösung allmählich und unter Umrühren eine Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit eingetragen. Nach kurzer Zeit trat eine rothe, ölige Abscheidung an der Oberfläche ein, die aber nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Dieses ölige Product, das sich im Uebrigen vollständig als Diazoamidoxylol charakterisirte, wurde zur Darstellung des in obiger Abhandlung beschriebenen Azoxylolresorcins benutzt, und auf dieses beziehen sich die dort gemachten Angaben.

Wir hoffen demnächst über Diazoamidoverbindungen mehr berichten zu können.

Berlin. Pharmakologisches Institut der Universität.