

595. Th. Zincke und A. Th. Lawson: Untersuchung über Orthoamidoazoverbindungen und Hydrazimidoverbindungen. III.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. October.)

Am Schlusse unserer ersten Mittheilung¹⁾ über *o*-Amidoazoverbindungen haben wir darauf hingewiesen, dass das *o*-Amidoazotoluol, welches im Allgemeinen das Verhalten einer Amido-verbbindung, entsprechend der Formel: $C_7H_6\left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ N : NC_7H_7 \end{matrix} \right.$ zeigt, auf Grund seines Verhaltens bei der Oxydation und wegen der Bildung eines Diazohydriūs bei der Reduction der Diazosalze auch als Hydrazimidoverbindungen $C_7H_6\left\{ \begin{matrix} NH \\ N : NH C_7H_7 \end{matrix} \right.$ angesehen werden könne.

Wir fügten hinzu, dass man dann aber auch umgekehrt die aus β -Naphtylamin und Diazosalzen entstehenden Verbindungen, welche von uns bis jetzt als Hydrazimidoverbindungen ange-sprochen worden sind, als *o*-Amidoazoverbindungen gelten lassen müsse und dass dieselben wahrscheinlich auch ähnliche Umwandlungs-producte, also vor Allem Diazoverbindungen und Diazohydriūre geben würden.

Die Wiederaufnahme der Untersuchung jener Verbindungen hat unsere Vermuthung durchaus bestätigt; es ist uns gelungen, leidlich gut charakterisirte Salze, ferner Diazoverbindungen und Diazohydriūre aus den β -Naphtylaminabkömmlingen darzustellen, welche in ihrem Verhalten den aus *o*-Amidoazotoluol erhaltenen gleichen. Nicht gelungen ist die Darstellung der Diazoimide aus den Per-bromiden; auch die Zersetzungssproducte dieser vielleicht sehr unbeständigen Imide, welche nach den bei dem *o*-Amidoazotoluol gemachten Erfahrungen identisch sein müssen mit den Oxydations-producten²⁾ der Azoverbindungen, konnten nicht beobachtet werden.

Ausgeführt sind die Versuche mit dem Benzolazo- β -Naphtylamin — aus β -Naphtylamin und Benzoldiazochlorid — und dem Naphtalinazo- β -Naphtylamin (β -Amidoazonaphtalin) — aus β -Naphtylamin und β -Naphtalindiazochlorid. Auch mit dem von Meldola zuerst dargestellten *m*-Nitrobenzolazo- β -na-phtylamin haben wir einige vergleichende Versuche angestellt und dabei ein ähnliches Verhalten beobachtet, so dass uns jetzt die Bil-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1461.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1456.

dung einer Nitrosoverbindung, welche nach Meldola durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, wenig wahrscheinlich erscheint.

Benzol-azo- β -Naphtylamin.

1. Salze.

Die basischen Eigenschaften dieser Verbindung sind früher übersehen worden¹⁾), sie treten auch bei weitem weniger scharf hervor, als beim o-Amidoazotoluol; die Salze sind wenig gefärbt, sie gehen aber bei grösserem Ueberschuss von Säure leicht mit dunkelvioletter Farbe in Lösung und misslingt ihre Darstellung bei Anwendung von zu viel Säure sehr häufig. Wasser und Alkohol zersetzen die Salze leicht, Eisessig weniger und wird die Darstellung derselben deshalb am besten in essigsaurer Lösung ausgeführt.

Salzaures Salz. Man löst 1 Theil der Azoverbindung in 15 Theile Eisessig und setzt 3 Theile concentrirter Salzsäure hinzu. Das Salz scheidet sich sofort in gelblichen Nadeln ab, es wird mit wenig salzsäurehaltigem Eisessig ausgewaschen und über Kalhydrat getrocknet, wobei es indessen etwas Salzsäure abgiebt.

0.3941 g so behandelte Substanz gaben 0.1513 g AgCl.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_8\left(\begin{matrix} NH_2 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}\right) HCl$		
HCl	12.87	9.75 pCt.

Das schwefelsaure Salz wird in derselben Weise dargestellt; es bildet bräunlich gelbe Nadeln. Zur Analyse wurde es wiederholt stark ausgepresst und kurze Zeit neben Kali getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_6\left(\begin{matrix} NH_2 \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}\right) H_2SO_4$		
H_2SO_4	28.41	29.31 pCt.

Der Ueberschuss an Schwefelsäure erklärt sich leicht, da das Salz seiner Zersetzung wegen nicht ausreichend ausgewaschen werden konnte.

2. Diazoverbindungen.

Nach unseren Beobachtungen gelingt die Darstellung dieser Verbindungen leicht und sicher in essigsaurer Lösung durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure. Alle Versuche mit anderen Lösungsmitteln haben ungenügende Resultate ergeben, so z. B. Wasser oder Alkohol mit wechselnden, zum Theil grossen Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure; auch in concentrirter Schwefelsäure liess sich keine Diazotirung erzielen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 796.

Aus der essigsauren Lösung lassen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Salzes die Diazosalze nur schwierig abscheiden; sie sind braunroth gefärbt und leicht zersetztlich. Von den bekannten Umwandlungen verläuft nur die mit Wasser ausreichend glatt; mit Alkohol sowie mit Jodwasserstoff tritt Verharzung ein. Leicht gelingt die Darstellung des Perbromids und auch die Reduction zu einem Diazhydrür ist ohne Schwierigkeiten durchführbar.

Zur Darstellung des Diazochlorids, welches zu den Umwandlungen benutzt wurde, löst man 1 Th. der Azoverbindung in 15 Th. heissem Eisessig, setzt 3 Th. concentrirter Salzsäure zu, lässt vollständig erkalten und leitet in den dicken Brei des salzauren Salzes kurze Zeit salpetrige Säure ein und lässt stehen, bis eine klare, dunkelrothe Lösung entstanden ist. Tritt dieses nicht ein, sondern bleibt Salz ungelöst, so muss noch etwas salpetrige Säure eingeleitet werden, doch ist ein zu grosser Ueberschuss derselben zu vermeiden.

Durch Zusatz von absolutem Alkohol und Aether kann das Diazochlorid theilweise abgeschieden werden, mit Platinchlorid versetzt, entsteht ein Platindoppelsalz; dasselbe ist beständig und bildet kleine gelbe, schwer lösliche Nadeln.

0.2270 g desselben hinterliessen beim Glühen 0.0486 g Platin.

Berechnet für

$(C_{10}H_6\{N_2Cl$	Gefunden
$(N_2C_6H_5)_2PtCl_4$	
Pt 20.97	21.4 pCt.

Das Diazosulfat wird ebenso dargestellt wie das Chlorid; es ist schwerer löslich und scheidet sich auf Zusatz von Alkohol und Aether in braunen Nadeln aus.

Diazoperbromid, aus der essigsauren Lösung des Chlorids durch Zusatz von Bromwasser erhalten, bildet kleine hochrothe Nadeln; mit Alkohol zusammengebracht, verharzt es rasch.

0.1626 g gaben mit Kalk geglüht 0.1640 g Bromsilber.

Berechnet für

$C_{10}H_6\{N_2Br_3$	Gefunden
$(N_2C_6H_5)_2$	
Br 43.71	42.86 pCt.

Wässriges und alkoholisches Ammoniak zersetzen das Perbromid, ohne dass stärkere Stickstoffentwicklung stattfindet; die Abscheidung eines Diazoimids hat indessen trotz zahlreicher Versuche nicht gelingen wollen.

Verhalten der Diazosalze gegen Wasser.

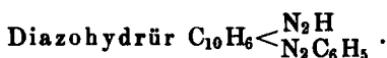
Wird die auf angegebene Weise erhaltene essigsaurer Lösung des Diazochlorids mit Wasser verdünnt, so tritt sehr bald Entwicklung von Stickgas ein und ein rother Körper scheidet sich ab. Erwärmten

ist zur Vollendung der Reaction nicht nötig, sie verläuft sogar am glattesten, wenn zum Verdünnen Eiswasser angewendet wird.

Die abgeschiedene Verbindung krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in metallisch glänzenden tiefrothen Nadeln, welche bei 132—133° schmelzen; in Alkali ist sie fast unlöslich, mit Säuren bildet sie unbeständige Salze.

Wie ein genauer Vergleich gezeigt hat, ist diese Verbindung nichts anderes als das sogenannte Benzolazo- β -Naphtol, welches durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf β -Naphtol entsteht.

Verhalten der Diazosalze gegen Reduktionsmittel.



Zur Reduction eignet sich am besten Zinnchlorür, doch kann auch schweflige Säure oder saures schwefligsaures Alkali angewendet werden. Die Lösung des Diazosalzes darf keinen bemerkenswerthen Ueberschuss von salpetriger Säure enthalten, da sonst die Reduction sehr leicht misslingt. Die Zinnchlürlösung wird langsam zu der gut gekühlten essigsauren Lösung des Diazochlorids gesetzt, wodurch zunächst ein rothbrauner Niederschlag — wahrscheinlich ein Zinndoppelsalz — sich abscheidet, welches sich bei weiterem Zusatz von Zinnchlorür löst; ist alles in Lösung gegegangen, so wird die bräunliche Flüssigkeit noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und mit Wasser das Diazhydrür ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag wird durch Umkristallisiren aus Alkohol, Eisessig oder Benzol gereinigt.

Farblose, glänzende Nadeln, welche bei 204—205° schmelzen; die durch Umkristallisiren aus Benzol erhaltenen verwittern rasch an der Luft.

0.1282 g bei 100° getrocknet gaben 0.3466 g Kohlensäure und 0.0558 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6 < \begin{matrix} \text{N}_2\text{H} \\ \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	Gefunden
C 73.84	73.71 pCt.
H 4.61	4.83 »

Das Diazhydrür des Benzolazo- β -naphtylamins gleicht in seinem Verhalten durchaus der entsprechendem Verbindung des o-Amidoazotoluols; es ist indifferent, lässt sich nicht weiter reduciren und geht unter dem Einfluss oxydierender Mittel leicht wieder in Diazoverbindungen über; in essigsaurer Lösung mit Brom behandelt entsteht das oben beschriebene Diazoperbromid, welches auf diese Weise leicht rein erhalten werden kann; mit

Chlor bildet sich eine unbeständige Verbindung, wahrscheinlich ein Diazoperchlorid; Salpetersäure führt in Diazonitrat über, dessen Vorhandensein leicht an der Zersetzung mit Wasser erkannt werden kann.

Wird das Diazohydrür mit Acetylchlorid einige Zeit auf 100° erhitzt, so entsteht die Acetylverbindung, welche durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt wird; sie bildet stark glänzende farblose Nadeln, welche bei 137—139° schmelzen.

0.2229 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.5810 g Kohlensäure und 0.0953 g Wasser.

Ber. für C ₁₀ H ₆	< N ₂ C ₂ H ₃ O N ₂ C ₆ H ₅	Gefunden
C	71.52	71.06 pCt.
H	4.63	4.75 »

Naphthalinazo- β -Naphtylamin (β -Amidoazonaphtalin).

1. Salze.

Die Darstellung derselben geschieht ebenfalls in Essigsäurelösung und ist auch hier ein zu grosser Ueberschuss von Säure zu vermeiden, da sonst die Abscheidung der Salze gar nicht oder doch nur unvollkommen erfolgte. Von Wasser und Alkohol werden die Salze rasch zerlegt, weniger von Essigsäure, sie scheinen etwas beständiger zu sein als die der entsprechenden Benzolverbindung.

Das salzaure Salz bildet kleine bräunlich gelbe Nadeln; beim Trocknen verliert es etwas Salzsäure.

0.6296 g im Vacuum getrocknet gaben 0.1990 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₀ H ₆	< NH ₂ HCl N ₂ C ₁₀ H ₇	Gefunden
HCl	10.94	9.55 pCt.

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in schmutzig gelben oder bräunlichen Nadeln; zur Analyse wurde es stark ausgepresst und im Vacuum getrocknet.

0.5390 g gaben 0.3126 g BaSO₄

Ber. für C ₁₀ H ₆	< NH ₂ H ₂ SO ₄ N ₂ C ₁₀ H ₇	Gefunden
H ₂ SO ₄	24.3	23.87 pCt.

2. Diazoverbindungen.

Zur Darstellung des Diazochlorids verfährt man genau so wie oben angegeben; die Umwandlung des salzauren Salzes erfolgt aber langsamer und man muss nach dem ersten Einleiten einige Zeit stehen lassen, einen Ueberschuss an salpetriger Säure aber namentlich dann vermeiden, wenn das Diazosalz reducirt werden soll.

In essigsaurer Lösung ist das Diazochlorid beständig; bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser zersetzt es sich rasch; mit Platinchlorid entsteht ein Doppelsalz; auf Zusatz von Bromwasser zu der essigsauren Lösung scheidet sich das Perbromid in kleinen braunrothen Nadelchen ab.

Verhalten gegen Wasser. Von Wasser wird das Diazochlorid, ohne dass Erwärmung nötig wäre, in derselben Weise zerstetzt, wie das Diazosalz des Benzolazo- β -naphylamins. Unter Entwicklung von Stickgas scheidet sich ein braunrother Niederschlag ab, welcher aus Alkohol, Eisessig und Xylo umkrystallisiert, tiefrothe glänzende Nadeln liefert, welche bei 175—176° schmelzen.

Diese Verbindung ist das von Nietzki und Goll¹⁾ beschriebene β -Oxyazonaphtalin; es wurde von demselben sowohl durch Einwirkung von β -Naphtalindiazosalz auf β -Naphtol, als auch durch Diazotiren des β -Amidoazonaphtalins bei Gegenwart von Wasser und Schwefelsäure gewonnen. Im letzteren Falle entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher mit Alkohol gekocht die erwähnte Oxyazoverbindung liefert.

Nach unseren Versuchen kann wohl als erwiesen angenommen werden, dass jener Niederschlag bereits das Zersetzungsp product der Diazoverbindung ist, wie dieses auch Nietzki und Goll voraussetzen scheinen.

Reduction des Diazochlorids. Diazhydrür, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N_2H \\ N_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$.

Die Reduction gelingt leicht mit Zinnchlorür, sobald kein Ueberschuss von salpetriger Säure vorhanden ist. Anfangs entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher sich bei weiterem Zusatz wieder löst. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reduction zu Ende geführt, nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag anfangs aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Diazhydrür krystallisiert in weissen Nadeln, welche bei 202—204° schmelzen; in heissem Alkohol und heissem Eisessig ist es leicht, in Benzol schwer löslich.

0.16193 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0.4556 g Kohlensäure und 0.0679 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N_2H \\ N_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$	Gefunden
C 77.41	76.74 pCt.
H 4.51	4.64 >

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1281. Nietzki und Goll haben auch Versuche zur Darstellung von Salzen der Amidoazoverbindung gemacht, dieselben aber nicht erhalten können, was vielleicht durch das angewandte Lösungsmittel oder durch zu viel zugesetzte Säure herbeigeführt worden ist.

Im Verhalten stimmt es vollständig mit dem oben beschriebenen Hydrür überein; mit Brom geht es in essigsaurer Lösung in das Perbromid über, mit Salpetersäure entsteht Diazonitrat. Nicht gelungen ist uns dagegen die Darstellung einer Acetylverbindung.

Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Wasserbad erfolgte keine Einwirkung, beim Erhitzen auf 110° trat Verharzung ein.

Eine Ausdehnung unserer Versuche auf die aus β -Naphtylamin und Diazophenolen dargestellten Verbindungen¹⁾ haben wir vorläufig für unnötig erachtet; die mitgetheilten Beobachtungen dürften wohl genügen, um das allgemeine Verhalten der β -Naphtylaminazoderivate darzulegen. Es kann jetzt kein Zweifel mehr darüber sein, dass diese Verbindungen in Bezug auf Bildung von Salzen und Diazoverbindungen nicht wesentlich verschieden sind von den *o*-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe; wichtig erscheinen uns namentlich die Diazohydriide, welche den *o*-Amidoazoverbindungen eigenthümlich sein dürfen.

Als wesentlicher Unterschied zwischen den Azoverbindungen des β -Naphtylamins und den *o*-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe bliebe dann noch die leichte und glatte Zersetzung der ersten unter dem Einfluss von Säuren und von Brom, welche an die der Diazoamidooverbindungen erinnert²⁾. Das *o*-Amidoazotoluol zeigt dieses Verhalten nicht; es wird allerdings beim Erhitzen mit Säuren zersetzt, aber von einer glatten Spaltung kann nicht die Rede sein, ebenso wird es in essigsaurer Lösung durch Brom angegriffen, aber auch hier verläuft die Zersetzung complicit.

Abgesehen von dieser, immerhin bemerkenswerthen Verschiedenheit verhalten sich die genannten Verbindungen ziemlich gleich und man wird sie daher unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt bringen müssen.

Das Einfachste ist natürlich die Auffassung derselben als *o*-Amidoazoverbindungen, welche auch von O. N. Witt³⁾ und Nietzki⁴⁾ vorgezogen wird. Dieselben halten die von uns gegebene Auffassung nicht für berechtigt oder doch für unnötig. Dagegen lässt sich jetzt nicht viel einwenden, weil in der That einige der Gründe, welche uns früher in unsrer abweichenden Ansicht wesentlich mit bestärkt haben, nach den oben mitgetheilten Versuchen nicht mehr in Betracht kommen können; es ist zur Zeit eigentlich nur das Verhalten der *o*-Amidoazoverbindungen bei der Oxydation von Bedeutung. Will man

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3125.

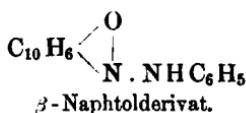
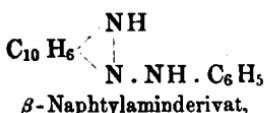
²⁾ Diese Berichte XVIII, 796.

³⁾ Diese Berichte XX, 580.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1283.

annehmen, dass hierbei die Gruppe NH_2 zwei Wasserstoffatome verliert und dass vorübergehend die Gruppe $\text{N}=\text{N}$ vorhanden ist, welche dann in $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{N}$ übergeht¹⁾, so kann man sich mit der jetzt gebräuchlichen Auffassung begnügen. Uns scheint dieselbe indessen nicht ausreichend zu sein, wir glauben vielmehr, dass man um allen Verhältnissen Rechnung zu tragen, diese Derivate auch als Hydrazimidoverbindungen gelten lassen muss, allerdings nicht ausschliesslich, sondern in dem Sinne, wie wir dieses in unserer ersten Mittheilung²⁾ ausgeführt haben.

Diese Auffassung bringt auch, worauf schon hingewiesen wurde, die Azo- β -naphtylaminderivate mit den Azo- β -naphtolabkömmlingen, in welchen bekanntlich kein Hydroxyl angenommen werden kann, in sehr nahe Beziehung z. B.



Selbstverständlich muss die von uns gemachte Annahme auch auf die Azoderivate von β -Naphtylaminabkömmlingen ausgedehnt werden, z. B. auf diejenigen aus Phenyl- β -naphtylamin. Diese letzteren geben nun beim Kochen mit Säuren Azine und gerade diese Umsetzung derselben erscheint uns wieder leichter verständlich mit der Hydrazimidoformel³⁾.

¹⁾ Dass bei der Oxydation die Kohlenwasserstoffreste intact bleiben und die beiden Wasserstoffatome den Stickstoffatomen entzogen werden, beweist die Beobachtung, dass der aus *o*-Amidoazotoluol durch Oxydation erhaltene Körper auch beim Zersetzen des aus *o*-Amidoazotoluol darstellbaren Diazoimids entsteht.

Ganz ungezwungen kommt man so zu der Annahme, dass die drei Stickstoffatome als $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{N}$ vorhanden sind, es ist dieses jedenfalls die einfachste Annahme.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1452.

³⁾ Diese Berichte XX, 1169.