

# 616. E. Nölting und F. Binder: Zur Kenntniss der Diazoamidverbindungen.

(Eingegangen am 28. October.)

Vor längerer Zeit ist von Griess nachgewiesen, dass man identische Verbindungen erhält, wenn man eine Diazoverbindung,  $R.N:N.Cl$ , auf ein Amin,  $R'.NH_2$ , oder eine Diazoverbindung,  $R'.N:N.Cl$ , auf ein Amin,  $R.NH_2$ , einwirken lässt. Ob aber der Verbindung die Formel  $R.N:N.N < \begin{smallmatrix} R' \\ H \end{smallmatrix}$  oder  $R'.N:N.N < \begin{smallmatrix} R \\ H \end{smallmatrix}$  zukommt, lässt sich nach Griess' Versuchen nicht entscheiden.

Wir haben die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder aufgenommen und insbesondere die Einwirkungsproducte von Diazobenzolchlorid auf Paratoluidin einerseits, von Diazoparatolylchlorid auf Anilin andererseits, einem genauen Studium unterzogen. Es stellte sich dabei heraus, dass es nicht möglich ist, dieser Verbindung (in beiden Fällen bildet sich die gleiche, wie schon Griess nachgewiesen) eine bestimmte Constitutionsformel zuzuweisen. In manchen Reactionen verhält sie sich wie Diazobenzolparatoluid,  $C_6H_5N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ H \end{smallmatrix}$ , in anderen wie Paradiazotolylanilid,  $C_7H_7N:N.N < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H \end{smallmatrix}$ , in anderen endlich, den zahlreichsten, wie ein Gemisch jener beiden. Im Folgenden werden wir der Verbindung die Formel  $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{smallmatrix} > N_3H$  geben, welche obige beiden Möglichkeiten in sich schliesst. Es liegt hier wieder ein Fall von Tautomerie vor, wie solche ja immer zahlreicher werden.

Ist in den Aminen  $R.NH_2$  und  $R'.NH_2$  ein Wasserstoff durch ein Alkyl vertreten, so sind die durch Einwirkung der Diazoverbindungen  $R'.N:N.Cl$  und  $R.N:N.Cl$  erhaltenen Derivate nicht mehr identisch, sondern isomer.

Die vorliegenden Versuche sind grösstentheils im Jahre 1884 ausgeführt, und die Resultate derselben der Société Industrielle von Mulhausen im November 1886<sup>1)</sup>, und der Association française pour l'avancement des sciences auf dem Congresse zu Blois in Kürze mitgetheilt worden<sup>2)</sup>.

Von einer eingehenden Veröffentlichung hatten wir abgestanden, da die Frage noch nicht erledigt war. Wenn wir jetzt unsere, immerhin noch der Ergänzung bedürftigen Resultate den Fachgenossen in ausführlicher Form mittheilen, so liegt der Grund einestheils darin,

<sup>1)</sup> Bulletin de la Soc. Ind. de Mulhouse LVII, 27 (1887).

<sup>2)</sup> Association française pour l'avancement des sciences. Comptes rendus du Congrès de Blois 1884, 157 (Paris 1885).

dass es uns an Zeit gebricht, unsere Arbeit zu vervollständigen, anderentheils, dass der gleiche Gegenstand von anderer Seite bearbeitet wird und unsere Beobachtungen vielleicht zur Klärung der Sache beitragen können.

# I. Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Paratoluidin und von Diazoparatolychlorid auf Anilin.

Man löst in circa 1 L Wasser: Anilin 135 g, Salzsäure vom spec. Gewicht 1.175 330 g, und setzt nach und nach unter Eiskühlung hinzu Natriumnitrit von 93 pCt. 100 g.

Man lässt etwa 10 Minuten reagiren und giesst sodann unter fortwährendem Umrühren in :Paratoluidin 155 g, aufgeschlämmt in Wasser 1—1½ L, in welchem vorher gelöst waren Natriumacetat 490—500 g.

Die Diazoamidoverbindung bildet sich schnell in Form eines gelben, flockigen Niederschlages, welcher filtrirt, abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und endlich aus Ligroin umkrystallisirt wird; Schmelzpunkt 85°.

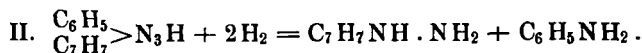
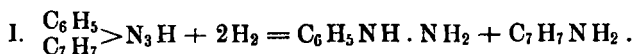
In ganz derselben Weise wird die entsprechende Verbindung aus Diazoparatolychlorid und Anilin dargestellt. Beide erwiesen sich, übereinstimmend mit den Angaben von Griess, als absolut identisch. Um das für die weiteren Versuche nöthige Material zu beschaffen, wurden mehrere Operationen unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt. Die Ausbeuten waren nahezu theoretisch.

Die folgenden Versuche wurden stets mit den nach beiden Methoden erhaltenen Producten parallel, und meist mit ziemlich bedeutenden Quantitäten ausgeführt. Die Reactionen verliefen stets analog, und in der Natur und relativen Menge der Spaltungsproducte war niemals ein Unterschied zu bemerken.

## A. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Producte: Anilin, Paratoluidin, Phenylhydrazin, Paratolyhydrazin.

Die Reaction verläuft nach den beiden Gleichungen:



150 g der Diazoamidoverbindung in Alkohol gelöst wurden in 750 ccm einer Lösung von Zinnchlorür eingetröpfelt, die 282 g Zinn im Liter enthielt und mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt war. Um jegliche Temperaturerhöhung zu vermeiden, wurde der Ballon in Eiswasser gehalten und fortwährend geschüttelt;

auf diese Weise entwickelt sich fast gar kein Stickstoff und bilden sich nur wenig Schmieren.

Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle in grosser Menge aus. Der ganze Kolbeninhalt wurde in einen kupfernen Kessel übergegossen, mit Natronlauge übersättigt und die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde in zwei Fractionen aufgefangen; die erste enthielt hauptsächlich die Amine, die zweite die weniger flüchtigen Hydrazine.

Ein Versuch, die aus der wässrigen Flüssigkeit isolirten Basen durch fractionirte Destillation zu trennen, misslang, da über 195° Zersetzung eintrat.

Bei einem zweiten Versuche wurden die erste und zweite Fraction separat verarbeitet. Durch Ueberführen in das Oxalat und fractionirte Krystallisation liessen sich aus der ersten leicht Anilin und Paratoluidin isoliren. Die zweite Portion wurde mit Aether ausgeschüttelt und das Basengemisch, nach Verjagen des ersteren, mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Unter Erwärmung bilden sich die thiocarbaminsauren Hydrazine. Das Phenylderivat,  $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , lässt sich durch fractionirte Krystallisation leicht in perlmutterglänzenden, bei 96° schmelzenden Blättchen erhalten.

Das Tolylderivat erhielten wir nicht in absolut reinem Zustande, jedoch konnten wir das Vorhandensein des Paratolyhydrazins auch zweifellos nachweisen.

#### B. Einwirkung von Brom.

Producte: Diazoparatoluolbromid und Tribromanilin.

10 g der Diazoamidoverbindung wurden in Benzol gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise mit 22.7 g Brom, welches ebenfalls in Benzol gelöst war, versetzt. Es scheidet sich ein Diazobromid aus, welches abfiltrirt und in Eiswasser gelöst wurde. Nach dem Abfiltriren von etwas Benzol und Schmiere wurde die Diazolösung zu 7—8 g Dimethylanilin gegeben, das in sehr verdünnter Natronlauge suspendirt war. Es schied sich ein braunes Pulver aus, das nach Auflösen in heissem Alkohol aus demselben in gelben, bei 166° schmelzenden Blättchen ausschoss. Es war demnach reines Paratolyl-azo-Dimethylanilin, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$

Gefunden

N 17.57

17.56

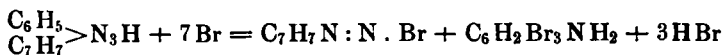
17.73 pCt.

In den Mutterlaugen fand sich kein Phenyl-azo-Dimethylanilin.

In der Benzollösung war nur Tribromanilin, Schmp. 117—118°, vorhanden. Dieselbe wurde zuerst mit Wasser und verdünnter Natronlauge, zum Entfernen der Bromwasserstoffsäure ausgeschüttelt, sodann

abgedampft und das rohe Tribromanilin aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Nach dieser Zersetzung wollte man der Diazoamidoverbindung die Formel  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  zuschreiben.

### C. Umlagerung mit Anilin.

Producte: Amidoazobenzol und Paratoluidin.

Die Diazoamidoverbindung wurde in der doppelten Menge Anilin gelöst mit der Hälfte ungefähr ihres Gewichtes salzsauren Anilins versetzt, und das Gemisch einige Stunden auf etwa 60° erwärmt. Wenn eine Probe in verdünnte heisse Schwefelsäure gegossen, keinen Stickstoff mehr entwickelt, ist die Umlagerung beendet. Das Reactionsproduct wurde mit überschüssiger heisser Salzsäure behandelt. Die Basen gehen in Lösung und beim Erkalten krystallisirt salzsaure Amidoazoverbindung. Letztere wurde abfiltrirt und aus der mit Alkali übersättigten Mutterlauge die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Dieselben bestanden aus Anilin und Paratoluidin.

Das Amidoazochlorhydrat wurde mit Ammoniak zersetzt, und ergab noch nicht absolut reines Amidoazobenzol. Zur völligen Reinigung wurde dasselbe in Alkohol gelöst, mit Schwefelsäure das Sulfat angefällt und wieder mit Ammoniak zersetzt.

Paratolyl-azo-anilin,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  konnten wir daneben nicht auffinden.

Nach dieser Umsetzung würde der Diazoamidoverbindung die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  zukommen.

### D. Umlagerung mit Dimethylanilin.

Producte: Para-tolyl-azo-Dimethylanilin und Anilin.

Die Umlagerung wurde in ganz ähnlicher Weise wie vorher, nur mit Dimethylanilin und Dimethylanilinchlorhydrat ausgeführt. Die abgespaltene Base war reines Anilin ohne eine Spur Paratoluidin und Paratolyl-azo-Dimethylanilin vom Schmp. 166°.

Hieraus würde sich für die Diazoamidoverbindung die Constitution  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  ergeben.

### E. Umlagerung mit Phenol.

Producte: Phenyl-azo-phenol (Oxyazobenzol) und Paratoluidin.

Die Diazoamidoverbindung in überschüssigem Phenol gelöst und mit etwas festem Natronhydrat versetzt wurde auf ca. 60° erwärmt, bis sich beim Erwärmen einer Probe mit verdünnter Schwefelsäure kein Stickstoff mehr entwickelte. Sodann wurde mit Alkali übersättigt und im Dampfströme überdestillirt. Die so erhaltene Base war reines Paratoluidin. Die alkalische Lösung wurde nun angesäuert und das Phenol weggekocht. Hierbei bilden sich in geringen Mengen Schmierien.

Nach Verjagen des Phenols wird die wässrige Lösung, sammt festem Rückstand mit Essigäther ausgeschüttelt, aus letzterem der Oxyazokörper wieder mit Aetznatron ausgezogen und mit Salzsäure gefällt. Nach einmaliger Krystallisation aus Essigäther lag reines Phenyl-azo-Phenol (Oxyazobenzol) vor, bei 149° schmelzend, welches bei der Reduction nur Anilin lieferte. Paratolyl-azo-Phenol war nicht nachzuweisen.

Heumann und Oekonomides<sup>1)</sup> erhielten, als sie dieselbe Reaction mit nur der theoretischen Menge Phenol ausführten, Anilin, Paratoluidin und die beiden Oxyazokörper in ungefähr gleichen Mengen. Die Menge des Phenols scheint hiernach die Natur der Reductiionsproducte zu beeinflussen. Diese Umlagerung würde der Formel  $C_6H_5N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ H \end{smallmatrix}$  entsprechen.

### F. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure

Producte: Anilin, Paratoluidin, Phenol, Parakresol.

Die Diazoamidoverbindung wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1 zu 10 ungefähr) erhitzt und die erhaltenen Phenole im Dampfströme abdestillirt. Dieselben siedeten zwischen 185° und 197°, waren also ein Gemisch von Phenol und Kresol. Da die Trennung durch fractionirte Destillation allein Schwierigkeiten bot, führten wir die Phenole in die charakteristischen Oxyazoverbindungen über. Phenyl-azo-parakresol löst sich nur schwierig in verdünnten Alkalien und wird ausserdem aus der alkalischen Lösung durch Aether, Benzol oder Essigäther extrahirt, was bei dem Phenyl-azo-phenol (Oxyazobenzol) nicht der Fall ist.

Wir trennten das Phenolgemenge in zwei Fractionen. 185—190° und 190—197°, welche wir in alkalischer Lösung mit Diazobenzol-

<sup>1)</sup> Heumann und Oekonomides, diese Berichte XX, 907.

chlorid versetzten; aus der ersten Fraction erhielten wir hauptsächlich Phenyl-azo-phenol, aus der zweiten Phenyl-azo-Parakresol. Diese Methode ist zur Trennung von Phenol und Parakresol sehr empfehlenswerth, wenn nur kleine Mengen des Gemisches vorliegen. (Wir operirten mit 2.5 g der ersten und 4.2 g der zweiten Fraction.)

Aus der schwefelsauren Lösung wurden Anilin und Paratoluidin erhalten, die sich leicht durch Oxalsäure trennen lassen.

Nach dieser Zersetzung musste der Diazoamidoverbindung ebenso-  
wohl die Formel  $C_6H_5N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ H \end{smallmatrix}$  wie  $C_7H_7N:N.N < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H \end{smallmatrix}$   
zugeschrieben werden.

#### G. Aethylirung der Diazoamidoverbindung und Spaltung des Productes mit verdünnter Schwefelsäure.

Producte: Aethylanilin, Aethylparatoluidin, Phenol, Parakresol.

60 g Diazoamidoverbindung wurden in absolutem Alkohol gelöst, 6 g Natrium in absolut alkoholischer Lösung und 44 g Jodäthyl hinzugesetzt und das Gemisch einige Tage sich selbst überlassen. Nachdem der Geruch des Alkyljodids verschwunden war, liess man den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, nahm den Rückstand in Aether auf, schüttelte zur Entfernung des Jodnatriums mit Wasser aus, trocknete den Aether und liess ihn schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Da das rückständige Oel keine Tendenz zum Krystallisiren zeigte, wurde es direct ohne weitere Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Phenole erwiesen sich als ein Gemisch von Phenol und Parakresol, welche wie oben identificirt wurden; die Basen waren secundäre und wurden an ihren Eigenschaften, Siedepunkt etc. als ein Gemisch von Monoäthylanilin und Monoäthylparatoluidin erkannt.

Hiernach müsste man in dem Reactionsproduct die Gegenwart der beiden Verbindungen  $C_6H_5N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ H \end{smallmatrix}$  und  $C_7H_7N:N.N < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H \end{smallmatrix}$  annehmen.

Da durch alle hier beschriebenen Versuche sich die vollständige Identität von Diazoamidobenzoltoluol und Diazoamidotoluolbenzol zeigte und es sich ausserdem als unmöglich erwies, für diese Verbindung eine bestimmte Constitution aufzustellen, schien es uns interessant zu untersuchen, wie sich die Sache bei den monoäthylirten Derivaten des Anilins und Toluidins verhalten würde.

Hierbei stellte sich heraus dass durch

## II. Einwirkung von Diazoparatolychlorid auf Monoäthylanilin und Diazobenzolchlorid auf Monoäthylparatoluidin

verschiedene Producte entstehen, deren Constitution sich sowohl aus ihrer Bildungsweise wie aus ihren Zersetzungsproducten ergibt; man kann also für dieselben die Victor Meyer'sche Nomenclatur in Anwendung bringen.

Paradiazotolyl-äthyl-anilid,  $C_7H_7N=N-N < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . Eine aus 10 g ( $\frac{1}{10}$  Molekül) bereitete Diazotoluollösung wurde bei Eiskälte und unter Umrührung zu 12 g 1 Monoäthylanilin gebracht, das in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt war. Die Flüssigkeit trübte sich und schied nach kurzer Zeit ein gelbes Oel ab. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung, zur Entfernung der Basen, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Letztere färbte sich roth, ein Zeichen, dass Amidoazoverbindung entweder schon im Rohöle vorhanden war oder sich bei Einwirkung der Säure gebildet hatte. Nachdem Salzsäure nichts mehr anzog, wurde die Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. Man erhält so ein gelbliches Oel, welches in der Kälte dickflüssiger wurde, jedoch nicht krystallisirte, und auch nicht ganz rein war, wie sich aus den nur annähernd stimmenden Analysen ergab. Dasselbe wurde direct zu den weiteren Versuchen verwendet.

### A. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Producte: Paratolylhydrazin und Monoäthylanilin.

Die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde ganz wie bei der nicht äthylirten Verbindung ausgeführt. Bei der Destillation des alkalisch gemachten Reactionsproductes geht zuerst Monoäthylanilin über, welches durch seine Reactionen und Ueberführung in die bei  $51^{\circ}$  schmelzende Acetylverbindung identificirt wurde. Monoäthylparatoluidin neben demselben nachzuweisen gelang nicht. Die später übergehenden Parthien wurden mit Salzsäure neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Das schwer lösliche salzsaure Hydrazin scheidet sich aus, während das sehr leicht lösliche Salz der secundären Base in den Mutterlaugen bleibt.

Die aus dem krystallisirten Salze ausgeschiedene Base erwies sich als reines Paratolylhydrazin, frei von Phenylhydrazin. Das Sulfocarbozinat  $CS < \begin{smallmatrix} NH \cdot NH \cdot C_7H_7 \\ NH_2NH \cdot C_7H_7 \end{smallmatrix}$  bildete aus Aether krystallisirt glänzende Blättchen die bei  $108^{\circ}$  schmolzen. Ein zum Vergleich aus Paratolylhydrazin dargestelltes Präparat zeigte die gleichen Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt.

## B. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Producte: Parakresol und Monoäthylanilin.

Die Zerlegung wurde wie oben erwähnt ausgeführt. Man erhielt Parakresol, welches durch seinen Siedepunkt und Ueberführung in das bei 107° schmelzende Phenyl-azo-parakresol  $C_6H_5N=N-C_7H_6(OH)$  nachgewiesen wurde. Phenol war nicht daneben entstanden. Die aus der sauren Lösung abgeschiedene Base war reines Monoäthylanilin.

## C. Umlagerung mit Phenol.

Producte: Paratolyl-azo-phenol und Monoäthylanilin.

Die Umlagerung mit Phenol wurde bei dem Diazoamidobenzoltoluol ausgeführt, nur muss man hier länger auf dem Wasserbade erhitzen, und kann die Temperatur etwas mehr steigern. Das Reactionsproduct wurde sodann mit Alkali behandelt, und die Base mit Aether aufgenommen. Dieselbe erwies sich als reines Monoäthylanilin. In der alkalischen Lösung war neben überschüssigem Phenol nur Paratolyl-azo-phenol enthalten, Schmp. 151°. Dasselbe wurde nach dem Ausfällen durch Säure vom Phenol durch Behandeln mit Wasserdampf befreit, und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Aethylphenylhydrazin und Toluidin, die sich bei der Reduction auch hätten bilden können, wurden nicht aufgefunden.

Diazobenzol-äthylparatoluid <sup>1)</sup>,  $C_6H_5N=N-N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ .

Diese Verbindung wurde in gleicher Weise wie die isomere dargestellt. Das ausgeschiedene Oel erstarrte nach einiger Zeit, und wurde durch Umkrystallisiren aus Aether in rothen bei 38—39° schmelzenden Krystallen erhalten. Dieselben sind in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Analyse bestätigte die oben angenommene Formel

Ber. für $C_{15}H_{17}N_3$	Gefunden	
N 17.57	17.98	17.61 pCt.

## A. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Producte: Phenylhydrazin und Aethylparatoluidin.

Die Reduction wurde wie oben mit Zinnchlorür und Salzsäure vorgenommen und die Producte in ähnlicher Weise isolirt und identificirt. Aethylparatolylhydrazin und Anilin, deren Bildung bei der Reduction auch möglich gewesen wäre, wurden nicht beobachtet.

<sup>1)</sup> Bei diesen Versuchen wurden wir von Hrn. V. Gastiger in bereitwilligster Weise unterstützt.



### B. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Producte: Phenol und Monoäthylparatoluidin.

Die Zersetzung, in bekannter Weise vorgekommen, lieferte nur diese beiden Körper.

### C. Umlagerung mit Phenol.

Producte: Phenyl - azo - phenol (Oxyazobenzol) und Monoäthylparatoluidin. Die Umlagerung und Charakterisirung geschah wie oben.

Aus diesen Versuchen erhellt mit Sicherheit, dass die beiden Körper aus Diazotolylchlorid und Aethylanilin resp. Diazobenzolchlorid und Aethylparatoluidin, verschieden sind. Ob das Einwirkungsproduct von Jodäthyl auf Diazoamidotoluolbenzol ein drittes Isomeres ist, oder aus einem Gemenge der beiden ersteren besteht, lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht entscheiden. Meldola, der kürzlich ähnliche Versuche über die gemischten Diazoamidoverbindungen aus Metanitrodiabenzolchlorid und Aethylparanitranilin, Paranitrodiabenzolchlorid und Aethylmetanitranilin und Diazoamidometanitroparinitrobenzol und Jodäthyl veröffentlicht hat, kommt zu dem Schlusse, dass hier drei isomere Verbindungen vorliegen. Diese Thatsache, die mit der gebräuchlichen Formel der Diazoamidoverbindungen nicht im Einklang steht, veranlasst ihn, für dieselben ein neues Schema in Vorschlag zu bringen. Die weiteren Versuche, die Hr. Meldola in Aussicht stellt, werden die Frage hoffentlich definitiv klären.

### III. Einwirkung von Diazobenzochlorid auf Parabromanilin und von Parabromdiazobenzolchlorid auf Anilin.

Dass die Producte aus Diazobenzolchlorid und Parabromanilin resp. Parabromdiazobenzolchlorid und Anilin identisch sind, ist von Griess nachgewiesen. Wir haben diese beiden Körper dargestellt und können die Identität bestätigen; sie krystallisiren in kleinen gelben Nadeln mit grünlichem Schimmer, die bei 90—91° schmelzen. Bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ausschliesslich Parabromanilin und Phenol. Nach dieser Umsetzung würde der Verbindung die Constitution  $C_6H_5N=N-N<\overset{C_6H_4Br}{H}$  zukommen. Weitere Versuche mit derselben haben wir nicht angestellt.

### IV. Einwirkung von Diazo-β-Naphthylchlorid auf Anilin und von Diazobenzolchlorid auf β-Naphtylamin.

Die nach den zwei Methoden erhaltenen Producte sind absolut verschieden; nach ersterer erhält man eine wahre Diazoamidoverbin-

dung, nach letzterer eine Amidoazoverbindung, die von Witt<sup>1)</sup> zuerst dargestellt und später von Zincke, der sie als Hydrazimidokörper auffasst, eingehender studirt worden ist (Schmelzpunkt 97°).

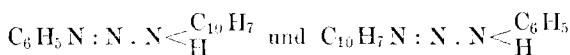
Die Diazoamidoverbindung wurde in bekannter Weise aus  $\beta$ -Diazonaphtylchlorid und Anilin bei Gegenwart von Natriumacetat dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Benzol in hellgelben Nadeln, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gefunden
N 17	16.75 pCt.

#### A. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Producte: Anilin,  $\beta$ -Naphtylamin, Phenol,  $\beta$ -Naphtol.

Nach dieser Zerlegung müssten der Verbindung die beiden Formeln



zukommen.

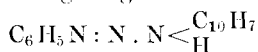
#### B. Umlagerung mit Anilin.

Producte: Amidoazobenzol und  $\beta$ -Naphtylamin.

#### C. Umlagerung mit überschüssigem Phenol.

Producte: Phenylazophenol (Oxyazobenzol) und  $\beta$ -Naphtylamin.

Aus diesen beiden Umlagerungen würde sich die Formel



ergeben, die mit der Bildungsweise nicht im Einklang steht.

#### V. Einwirkung von Diazo- $\alpha$ -Naphtylchlorid auf Anilin und von Diazobenzolchlorid auf $\alpha$ -Naphtylamin.

Nach letzterer Methode erhält man nach Griess direct die Amidoazoverbindung  $C_6H_5N:N.C_{10}H_6NH_2$ , nach ersterer erhielten wir eine Diazoamidoverbindung, die sich leicht verschmiert. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte sie Anilin,  $\alpha$ -Naphtylamin, Phenol und  $\alpha$ -Naphtol.

#### VI. Einwirkung von Diazoparanitrobenzolchlorid auf Anilin und von Diazobenzolchlorid auf Paranitranilin.

Nach ersterer Methode erhielten wir eine wohl charakterisirte Diazoamidoverbindung, dagegen gelang es uns nicht, Diazobenzolchlorid mit Paranitranilin zu combiniren.

<sup>1)</sup> Witt, Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, Tome L. Procès-verbaux des Comités, S. 89 (1880).

Paranitrilanil in lässt sich nur in Gegenwart von viel überschüssiger Salzsäure diazotiren, man muss also dem in Wasser suspendirten Anilin eine entsprechend grosse Menge Natriumacetat zusetzen. Die Diazoamidoverbindung scheidet sich als orangegelber Niederschlag aus, der getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisirt wird. Man erhält auf diese Weise prachtvoll gelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_2$	Gefunden
N 23.14	23.25 pCt.

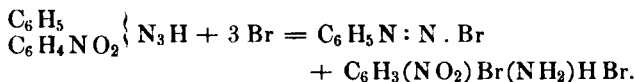
#### A. Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Producte: Phenol und Paranitrilanil in.

#### B. Zersetzung durch Brom.

Producte: Diazobenzolbromid und Monobromparanitrilanil in.

Bei unseren ersten Versuchen liessen wir auf ein Molekül der Diazoamidoverbindung zuerst 7, dann 5 Atome Brom einwirken, da aber in beiden Fällen überschüssiges Brom vorhanden war, und wir constatirten, dass sich nur Monobromnitrilanil in bildete und weder Dibromnitrilanil in noch Tribromanil in entstanden, so nahmen wir zuletzt nur 3 Atome, entsprechend der Gleichung

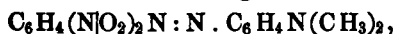


Die Diazoamidoverbindung wurde in Benzol gelöst und unter guter Kühlung mit dem ebenfalls in Benzol gelösten Brom versetzt. Es fällt ein rothbraunes Pulver aus, welches schnell an der Pumpe abfiltrirt wurde. Die Benzollösung, durch Ausschütteln mit Natronlauge von der Bromwasserstoffsäure befreit, hinterliess beim Verdunsten nur sehr wenig nach Brompikrin riechende Schmiere. Bei Anwendung von überschüssigem Brom war die Menge derselben bedeutender.

Der abfiltrirte Niederschlag, mit Eiswasser behandelt, löste sich theilweise. Die Lösung enthielt Diazobenzolbromid; durch Einwirkung derselben auf Dimethylanil in bei Gegenwart von Natriumacetat bildete sich Phenylazodimethylanil in,  $C_6H_5N:N.C_6H_4N(CH_3)_2$ , welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, bei 114—115° schmelzenden Blättchen erhalten wurde und den richtigen Stickstoffgehalt zeigte.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$	Gefunden
N 18.66	18.69 pCt.

Die entsprechende Nitroverbindung<sup>1)</sup>,



die sich hätte bilden müssen, wenn Diazonitrobenzolbromid vorhanden gewesen wäre, schmilzt bei 229—230° und ist in Alkohol sehr schwer löslich.

Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand wurde mit siedendem Wasser aufgenommen, aus welchem er in gelben Flocken krystallisirte. Durch Umrückstallisiren aus Eisessig erhielt man gelbe Nadeln von Monobromparanitranilin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{Br}(\text{NO}_2)$ , 1, 2, 4, die bei 104° schmolzen und bei weiterer Behandlung mit Brom das bei 202° schmelzende Dibromparanitranilin,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)\text{Br}_2(\text{NO}_2)$ , 1, 2, 4, 6, lieferten. In dem in Benzol unlöslichen Pulver ist das Bromnitranilin als Bromhydrat enthalten, welches durch Wasser in freie Base und Bromwasserstoff zersetzt wird.

### C. Umlagerung mit Phenol.

Producte: Phenylazophenol (Oxyazobenzol) und Paranitranilin.

Die Diazoamidoverbindung wurde mit dem doppelten Gewichte Phenol und etwas Aetznatron einige Stunden auf 60° erhitzt. Es resultirten nur Oxyazobenzol und Paranitranilin, die in bekannter Weise isolirt und identificirt wurden.

### D. Umlagerung mit Anilin.

Producte: Paranitranilin, Anilin, Amidoazobenzol, Paranitroamidoazobenzol.

Gleiche Theile Diazoamidoverbindung und salzsaures Anilin wurden mit dem 6—8fachen Gewichte Anilin so lange gegen 60° erhitzt, bis eine Probe, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, keinen Stickstoff mehr entwickelte, wozu hier viel längere Zeit als beim Diazoamidotoluolbenzol nöthig war. Die Masse wurde sodann in heisse ziemlich concentrirte Salzsäure eingetragen und das ausgeschiedene Product nach 12 Stunden abfiltrirt. Es bestand aus salzsauren Amidoazoderivaten, während die Lösung Anilin und Paranitranilin enthielt. Die Amidoazoverbindungen wurden mit Ammoniak in Freiheit gesetzt, in siedendem Alkohol gelöst und aus diesem mit Schwefelsäure als Sulfat niedergeschlagen, abermals mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und mit siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich rothbraune Krystalle in kleiner Menge ab, die in Alkohol in der Kälte sehr schwer löslich sind und durch noch-

<sup>1)</sup> Meldola, Journal of the Chemical Society, Vol. XLV, 107 (1884).

maliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Dieselben bestehen aus Paranitroamidoazobenzol,  $C_6H_4(NO_2)N:N \cdot C_6H_4NH_2$ , Schmelzpunkt: 203—205°.

Ber. für  $C_{12}H_{10}N_4O_4$   
N 23.14

Gefunden  
22.80 pCt.

Die Menge dieses Productes ist eine sehr geringe, aus den alkoholischen Mutterlaugen lässt sich reichlich Amidoazobenzol gewinnen. Bei energischer Reduction liefert die Nitroamidoazoverbindung Anilin und Paraphenylendiamin; behandelt man sie jedoch in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium, so erhält man das von Mixter<sup>1)</sup> und Nietzki<sup>2)</sup> beschriebene symmetrische Diamidoazobenzol,  $C_6H_4(NH_2)N:N \cdot C_6H_4(NH_2)$ , welches schöne, gelbe, bei 241° schmelzende Nadeln bildete (Mixter 235—240°).

Das Nitroamidoazobenzol lässt sich auch aus Dinitrodiazoamido-benzol,  $C_6H_4(NO_2)N:N \cdot N < \begin{smallmatrix} C_6H_4(NO_2) \\ H \end{smallmatrix}$ , Schmelzpunkt 224°, durch Umlagern mit Anilin und salzsaurem Anilin gewinnen. In diesem Falle bildet sich kein Amidoazobenzol, man muss jedoch zur vollständigen Umsetzung mehrere Tage erhitzen, so dass die Darstellung auf diesem Wege ebenfalls eine etwas umständliche ist.

## VII. Einwirkung von Diazoverbindungen auf einige secundäre Amine.

Da die Einwirkung der Diazoverbindungen auf secundäre Amine noch verhältnissmässig wenig untersucht ist, haben wir in dieser Richtung einige Versuche angestellt. Es bilden sich meist Diazoamidoverbindungen, deren Constitution sich aus der Bildungsweise ergibt, und durch ihre Umsetzungen bestätigt wird. Man kann sich also auch hier der Victor Meyer'schen Nomenclatur bedienen.

### Diazobenzolpiperid, $C_6H_5N:N \cdot N:C_5H_{10}$

wurde schon von Baeyer und Jäger dargestellt. Wir erhielten es mit theoretischer Ausbeute durch Versetzen einer wässerigen Lösung von einem Molekül Piperidin und einem Molekül Natriumacetat mit einem Molekül Diazobenzolchlorid.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in Phenol und Piperidin, bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert es Phenylhydrazin und Piperidin.

<sup>1)</sup> Mixter, diese Berichte XVI, 2927.

<sup>2)</sup> Nietzki, diese Berichte XVII, 345.

Diazobenzoltetrahydrochinolid,  $C_6H_5N:N:N:C_9H_{10}$

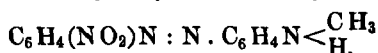
erhielten wir in analoger Weise wie die Piperidinverbindung. Das Rohproduct, ein gelbliches Oel, wurde in Aether aufgenommen und mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, so lange dieselbe sich roth färbte (durch Amidoazoverbindung, die der Diazoamido beige-mischt war). Der Aether wurde dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdunstet. Die Diazoamidoverbindung hinterblieb als gelbes Oel, welches nicht krystallisirte. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte sie Phenol und Tetrahydrochinolin.

Diazobenzol-methylanilid,  $C_6H_5N:N:N<\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$

In analoger Weise wie die vorherige Verbindung erhalten, und durch Schütteln mit Salzsäure von gleichzeitig gebildeter Amidoazoverbindung befreit, bildet es ein gelbliches Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Beim Aufbewahren lagert es sich theilweise in die isomere Amidoazoverbindung um, besonders wenn es noch Spuren Säure enthält.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, spaltet es sich in Phenol und Monomethylanilin, mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert es Phenylhydrazin und Monomethylanilin.

Paranitrophenyl-azo-methylanilin,



Lässt man Paranitrodiazobenzolchlorid auf Monomethylanilin bei Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so erhält man nicht eine Diazoamido-, sondern direct eine Amidoazoverbindung. Aus heissem Alkohol, in dem sie nicht leicht löslich ist, umkrystallisirt, bildet sie rothe, bei  $134^0$  schmelzende Nadeln. Mit verdünnten Säuren erhitzt, entwickelt sie keinen Stickstoff, mit concentrirten Säuren liefert sie Salze, die denjenigen des Amidoazobenzols ähnlich sind.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die angenommene Formel.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O_2$		Gefunden	
N	21.87	21.80	31.88 pCt.

Aus Diazobenzolchlorid und Monoäthylanilin bzw. Monoisobutylanilin bilden sich ebenfalls ölige Diazoamidoverbindungen, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Phenol und secundäres Amin liefern.

Die Verbindungen aus Diazobenzolchlorid und Monoäthylparatoluidin, sowie aus Diazoparatolylchlorid und Monoäthylanilin, die sowohl durch ihre Eigenschaften als auch durch ihre Umsetzungen sich als verschieden erweisen, sind weiter oben beschrieben worden.

Wir wollen hier noch einige Derivate des Monoäthylparatoluidins erwähnen, bei deren Darstellung wir ebenfalls von Hrn. V. Gastiger unterstützt worden sind.

Diazoparatolyl-äthylparatoluid,  $C_7H_7N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ .

Gelbes Oel, bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Parakresol und Aethylparatoluidin liefernd.

Diazometanitrobenzol-äthylparatoluid,

$C_6H_4(NO_2)N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ .

Wird aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die bei 55° schmelzen. Giebt beim Kochen mit Schwefelsäure Metanitrophenol und Aethylparatoluidin, und verhält sich in jeder Beziehung wie eine Diazoamidoverbindung.

Die Analyse ergab

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_2$	Gefunden
N 19.71	19.95 19.69 pCt.

Diazoparanitrobenzol-äthylparatoluid,

$C_6H_4(NO_2)N:N.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ .

Bildet gelbe Nadeln, die bei 114—115° schmelzen und beim Kochen mit Säure in Paranitrophenol und Aethylparatoluidin zerfallen.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_4$	Gefunden
N 19.71	19.84 pCt.

Mühlhausen i/E. Ecole de chimie.

# 617. E. Nölting und Th. Stricker: Ueber die Monojodphenole.

(Eingegangen am 28. October.)

Die meisten Disubstitutionsproducte des Benzols sind in ihren drei Modificationen genau bekannt und untersucht; über die jodirten Phenole liegen jedoch bis jetzt nur unvollständige und zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Es hat uns dies veranlasst, die Untersuchung derselben wieder aufzunehmen.

Nach Lobanoff<sup>1)</sup> bilden sich beim Behandeln des Phenols mit Jod und Jodsäure drei isomere Jodphenole, eines, das bei — 23°

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1251.