

0.1156 g Sbst.: 0.1326 g CO_2 , 0.0390 g H_2O . — 0.1295 g Sbst.: 32 cem N (17° , 750 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$ (Triamid). Ber. C 33.64, H 2.80, N 26.17.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ (Oxamid). » » 27.27, » 4.54, » 31.81.

Gef. » 31.28, » 3.75, » 28.29.

Die gefundenen Werthe stimmen mit den für ein Triamid $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$ berechneten, welches wir unter der Voraussetzung, dass die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ ein Tricarbonsäureester sei, erwartet hatten, schlecht überein. Beim Erhitzen sublimirt das Product z. Th. unzersetzt, als ob ihm eine kleine Menge Oxamid beigemengt wäre, auch wird daraus beim Erhitzen mit 40-procentiger Natronlauge eine kleine Menge Oxalsäure gebildet. Durch die Annahme, dass in dem Producte etwas Oxamid enthalten sei, würde die Abweichung der Analysenzahlen von den für das Triamid $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_4$ berechneten Werthen erklärlich werden. Wir halten es daher, trotz dem unsicheren analytischen Befunde, für wahrscheinlich, dass das Product im Wesentlichen aus einem Triamid von der Formel $\text{C}_3\text{O}_2\text{N}(\text{CONH}_2)_3$, somit das Oel $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ aus einem Tricarbonsäureester $\text{C}_3\text{O}_2\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ bestehe. Durch diese Annahme wird die erwähnte Bildungsanalogie des Esters mit dem Trimethylisoxazol, $\text{C}_3\text{NO}(\text{CH}_3)_3$, aus Nitroäthan wesentlich verschärft, da sie nun in der Zusammensetzung der beiden Verbindungen einen gewissen Parallelismus findet.

140. Richard Möhlau und Max Heinze: Zur Charakteristik der Amidoazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 27. März 1901.)

Paraamido- und Orthoamidoazo-Verbindungen zeigen bekanntlich in mancher Hinsicht nicht unerhebliche Verschiedenheiten, welche dazu geführt haben, für diese beiden Verbindungsgruppen eine abweichende Constitution in Erwägung zu ziehen.

Während nach den bisherigen Untersuchungen kein zwingender Grund vorliegt, die Paraamidoazokörper anders denn als Amidoverbindungen aufzufassen, hat man sich veranlasst gesehen, die Orthoamidoazokörper zu den tautomeren Verbindungen zu zählen¹⁾, da sie ebensowohl als primäre Amine wie als Hydrazone von Orthochinonimiden zu reagiren vermögen. Die letztere Anschauung ist zuerst von Zincke²⁾ ausgesprochen und experimentell begründet worden.

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte 23, 498 [1890].

²⁾ Diese Berichte 18, 3132, 3142 [1885].

Er fand, dass die Orthoamidoazoverbindungen durch Verlust zweier Wasserstoffatome in die farblosen Pseudoazimide übergehen, deren Zustandekommen die Chinonformeln leicht erklären lassen. Auch die von H. Goldschmidt und seinen Schülern nachgewiesene Bildung von Triazinderivaten¹⁾ bei der Einwirkung von Phenylcyanat und diejenige von Dihydrotriazinverbindungen²⁾ bei der Einwirkung von Aldehyden lässt sich glatter formuliren, wenn man die Orthoamidoazokörper als Chinonderivate auffasst. Gleiches gilt für eine Reihe neuer Triazinderivate, welche M. Busch³⁾ beim Studium der Einwirkung von Arylsenfölen und Phosgen auf Orthoamidoazokörper erhalten hat.

Auf eine von derjenigen der Paraamidoazokörper verschiedene Reactionsweise der Orthoverbindungen deutet ferner deren Verhalten gegenüber Thionylchlorid hin. Denn während nach A. Michaelis und G. Erdmann⁴⁾ die Paraderivate mit Letzterem stabile Thionylamine liefern, vereinigen sich die Orthoverbindungen damit nur schwierig. Die Einwirkungsproducte verwandeln sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd leicht in Pseudoazimidokörper.

Dass die Orthoamidoazoverbindungen unzweifelhaft als Amine zu reagiren vermögen, beweist ihre von Noetting und Witt⁵⁾, Zincke und Lawson⁶⁾ constatirte Ueberführbarkeit in Diazoniumsalze, welche sich insofern allerdings abweichend verhalten, als sie bei geeigneter Reduction nicht Hydrazine, sondern gegen Reductionsmittel beständige Diazohydrüre oder Isodihydotetrazine liefern.

Obwohl nun die Paraamidoazoverbindungen sich in allen Reactionen als primäre Amine charakterisiren und keinen Anlass bieten, ihnen Chinonformeln zuzuschreiben, so erschien das Studium ihres Verhaltens gegenüber Tetramethyldiamidobenzhydrol im Hinblick auf dessen specifische Reactionsweise mit parachinoïden Körpern⁷⁾, insbesondere mit Paraoxyazoverbindungen⁸⁾, immerhin von Interesse.

Da Letztere als Chinonhydrazone ein Kernwasserstoffatom durch den Hydrolrest ersetzen lassen, so war eine im gleichen Sinne verlaufende Wechselwirkung zwischen Paraamidoazokörpern und Tetra-

¹⁾ H. Goldschmidt u. Rosell, diese Berichte 23, 501 [1890].

²⁾ H. Goldschmidt u. Rosell, diese Berichte 23, 505 [1890]; H. Goldschmidt u. Poltzer, diese Berichte 24, 1000 [1891]; E. Noetting u. F. Wegelin, diese Berichte 30, 2595 [1897]; R. Meldola, Journ. Chem. Soc. 57, 328 [1890]; 59, 678 [1891].

³⁾ Diese Berichte 32, 2959 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 28, 2192 [1895].

⁵⁾ Diese Berichte 17, 80 [1884].

⁶⁾ Diese Berichte 19, 1452 [1886]; 20, 1176, 2896 [1887].

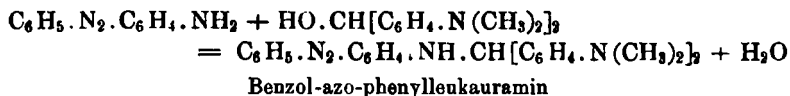
⁷⁾ R. Möhlau u. V. Klopfer, diese Berichte 31, 2351 [1898]; 32, 2146 [1899].

⁸⁾ R. Möhlau u. E. Kegel, diese Berichte 33, 2858 [1900].

methyldiamidobenzhydrol dahin zu deuten, dass Erstere als Chinonimidarylhydrazone zu reagiren im Stande sind.

Der Versuch hat gezeigt, dass thatsächlich eine Einwirkung erfolgt. Die Unbeständigkeit der neuen Verbindungen gegenüber Säuren erlaubt indessen nicht, sie als Chinonderivate anzusprechen. In völligem Einklang steht sie jedoch mit deren Auffassung als Leukauramine.

Hiernach sind die Paraamidoazokörper bei dieser Reaction mit einem Amidowasserstoff betheiligt, wie die Gleichung



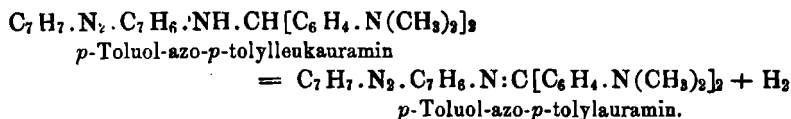
beispielsweise erkennen lässt. Der leichte Zerfall des entstandenen Productes in seine Componenten unter dem Einfluss von Säuren entspricht der Zerlegung des Leukauramins in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Es erhob sich nun die Frage, wie sich Orthoamidoazokörper diesem Hydrol gegenüber verhalten würden.

Das Ergebniss des Versuchs ist die bemerkenswerthe Thatsache, dass es lediglich von der Temperatur abhängt, ob die Orthoamidoazoverbindungen den Paraderivaten durchaus analog damit reagiren oder nicht.

Während die Paraamidoazokörper innerhalb weiter Temperaturgrenzen ausschliesslich Leukauramine bilden, lassen die Orthoamidoazoverbindungen nur bei mässiger Temperatur (bis 40°) Leukauramine, bei höherer Temperatur (bis 80°) aber Auramine entstehen.

In diese Auramine wandeln sich daher auch die vorgebildeten Leukauramine bei höherer Temperatur um, z. B.



Experimenteller Theil.

I. Condensation von Paraamidoazoverbindungen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Die Vereinigung äquimolekularer Mengen eines Paraamidoazokörpers und Michler'schen Hydrols vollzieht sich innerhalb zwölf Stunden schon bei gewöhnlicher Temperatur, weit schneller geht dieselbe bei Wasserbadtemperatur vor sich.

Zur Darstellung des

Benzol-azo-phenylleukauramins,

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$,

wurden 19.7 g (1 Mol.) *p*-Amidoazobenzol und 27 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol in 120 g Alkohol von 96 pCt. gelöst und gegen fünf Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das sich krystallinisch ausscheidende Reactionsproduct wurde mit Alkohol gewaschen und in heissem Benzol aufgenommen. Auf Zusatz von Lignoïn schieden sich bräunlichgelbe Prismen vom Schmp. 156.5° in einer Menge von 36 g, entsprechend 80 pCt. der theoretischen Ausbeute, ab.

0.4474 g Sbst.: 1.2731 g CO₂, 0.2766 g H₂O. — 0.3165 g Sbst.: 42.4 ccm N (15°, 746 mm).

C₂₉H₃₁N₅. Ber. C 77.50, H 6.90, N 15.59.

Gef. » 77.60, » 6.87, » 15.43.

In Alkohol und Aether ist die Verbindung schwer löslich, dagegen leicht löslich in heissem Benzol, Aceton und Chloroform. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen sie mit rother bzw. gelber Farbe, Eisessig löst sie mit braunrother Farbe. Die essigsaurer Lösung nimmt beim Erwärmen die blaue Lösungsfarbe des Tetramethyldiamidobenzhydrolacetats an.

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist sie in der Kälte gleichfalls leicht mit intensiv rother Farbe löslich. Nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, scheidet sich Amidoazobenzolsalz ab, während Tetramethyldiamidobenzhydrol in Lösung bleibt.

Dieses Verhalten kennzeichnet die Verbindung als Benzol-azo-phenylleukauramin.

Wird dasselbe der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterworfen, so entsteht Acetyl-*p*-amidoazobenzol

Dasselbe wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 141° erhalten.

0.2442 g Sbst.: 0.6315 g CO₂, 0.126 g H₂O.

C₁₄H₁₃ON₃. Ber. C 70.29, H 5.44.

Gef. » 70.56, » 5.73.

Mit Dimethylamidoazobenzol vereinigt sich das Michler'sche Hydrol nicht, ein weiterer Beleg dafür, dass bei der in Rede stehenden Reaction der Amidoazokörper Kernwasserstoff nicht theilhaftig ist.

Benzol-azo- α -naphtylleukauramin,

$C_6H_5.N_2.C_{10}H_7.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

(α)

Das in analoger Weise durch fünfstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 24.7 g (1 Mol.) Benzol-azo- α -naphtylamin und 27 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol bereitete und in Form einer rothbraunen Krystallmasse sich abscheidende Benzol-azo- α -naphtyl-

leukauramin ist in Alkohol, Aether und Aceton schwer, in Chloroform und warmem Benzol dagegen leicht löslich. Aus der Lösung in Chloroform oder Benzol krystallisirt es auf Zugabe von Alkohol in gelbbraunen Prismen, welche bei 234–235° schmelzen. Die Ausbeute betrug 31 g oder 62 pCt. der Theorie.

0.158 g Sbst.: 0.4595 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.2489 g Sbst.: 30.6 ccm N (21°, 761 mm).

C₂₃H₃₃N₅. Ber. C 79.35, H 6.61, N 14.03.

Gef. » 79.31, » 6.97, » 14.03.

Im Gegensatz zum Benzol-azo- α -naphthylamin löst sich dessen Leukauraminderivat in verdünnter Salzsäure sehr leicht mit tief violetter Farbe. Die Lösung scheidet nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen grünschillernde Krystalle von salzsaurem Benzol-azo-naphthylamin ab, das Filtrat nimmt nach dem Uebersättigen mit Natronlauge auf Zugabe von Eisessig die blaue Lösungsfarbe des Michler'schen Hydrols an.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzol-azo- α -naphthylleukauramin mit blauer, in Eisessig mit rothvioletter Farbe, welche beim Erwärmen in Blau umschlägt.

Bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Acetyl-Benzol-azo- α -naphthylamin gebildet, welches aus Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 233° krystallisirte.

0.4566 g Sbst.: 1.2476 g CO₂, 0.2166 g H₂O.

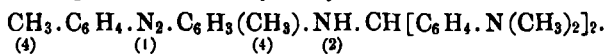
C₁₈H₁₅ON₃. Ber. C 74.74, H 5.19.

Gef. » 74.51, » 5.26.

II. Condensation von Orthoamidoazoverbindungen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Wie Eingangs ausgeführt wurde, unterscheiden sich die Orthoamidokörper von den Paraverbindungen in ihrer Reactionsweise mit Michler'schem Hydrol insofern wesentlich, als sie nur bei mässiger Temperatur Leukauramine bilden, bei Wasserbadtemperatur aber Auramine entstehen lassen. Die Ausbeute an Letzteren lässt zu wünschen übrig, sie wird beeinträchtigt durch den aus der Leukauraminverbindung abgelösten Wasserstoff, welcher zur reducirenden Spaltung eines Theils des Azoauraminkörpers verwendet wird.

p-Toluol-azo-*p*-tolylleukauramin,



Zu dessen Gewinnung wurde die warm bereitete Lösung von 15.7 g (1 Mol.) *o*-Azo-*p*-amidotoluol und 19 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol in 100 g Alkohol während zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Schütteln sich selbst überlassen. Er-

wärmt man hierauf noch kurze Zeit bis auf höchstens 40°, so nimmt die krystallinische Ausscheidung noch etwas zu. Die abgesaugten und mit Alkohol gewaschenen, rothen Krystalle wogen trocken 20 g. Dies entspricht einer Ausbeute von 87 pCt. der Theorie.

Am schönsten krystallisirt dieses Leukauramin aus Benzol auf Zusatz von etwas Petroläther und zwar in rubinrothen Nadeln vom Schmp. 174.5°.

0.213 g Sbst.: 0.6102 g CO₂, 0.1465 g H₂O. — 0.3145 g Sbst.: 41.6 ccm N (22°, 752 mm).

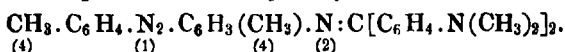
C₃₁H₃₅N₅. Ber. C 77.98, H 7.33, N 14.67.

Gef. » 78.13, » 7.64, » 14.82.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schwer löslich, etwas leichter in Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform und heissem Benzol. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig beim Erwärmen in *o*-Azo-*p*-amidotoluol und Hydrol gespalten, welche als solche isolirt und an ihren Eigenschaften erkannt wurden.

In Eisessig löst sie sich in der Kälte aus dem gleichen Grunde mit blauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in Grün umschlägt.

p-Toluol-azo-*p*-tolylauramin,



Wird das *p*-Toluol-azo-*p*-tolylleukauramin mit Alkohol bis zur völligen Lösung gekocht, so ist in einer Probe mit Eisessig kein Hydrol mehr nachweisbar, die Flüssigkeit bleibt gelbroth. Das Leukauramin ist nun in das Auramin übergegangen.

Nach Verdampfen des Alkohols ist in dem Rückstand Paratoluidin als Product einer tiefgehenden Reduction durch den Geruch leicht nachweisbar. Wird der Rückstand in Benzol gelöst, so fallen auf Zusatz von Petroläther zunächst Schmierien aus, von welchem abfiltrirt wurde. Das Filtrat schied nach einiger Zeit orangegelbe Blättchen des Auraminderivates vom Schmp. 190° in einer Menge von 50 pCt. der angewendeten Leukauraminverbindung ab.

Dasselbe Product wird aus *o*-Azo-*p*-amidotoluol und Michler'schem Hydrol direct durch längeres Kochen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten.

9 g (1 Mol.) *o*-Azo-*p*-amidotoluol und 10.8 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden in 60 g Alkohol von 96 pCt. gelöst und ungefähr fünf Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit zu stossen begann. Sie wurde nun schnell gekühlt, da sich bei fortgesetztem Kochen das bereits abgeschiedene Product unter Zersetzung wieder löste. Das Gewicht der abgesaugten, mit Alkohol

gewaschenen und getrockneten Krystalle betrug 8.5 g entsprechend 40 pCt. der theoretischen Ausbeute. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther schmolzen sie gleichfalls bei 190°.

0.1986 g Sbst.: 0.5697 g CO₂, 0.1306 g H₂O. — 0.3547 g Sbst.: 46.4 ccm N (20°, 754 mm).

C₃₁H₃₃N₅. Ber. C 78.31, H 6.94, N 14.73.

Gef. » 78.23, » 7.30, » 14.83.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Ligroin schwer, in Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich.

Als Auramin wird sie durch Mineralsäuren in *o*-Azo-*p*-amidotoluol und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Die tief rothe Lösung in concentrirter Salzsäure verblasst beim Erwärmen schnell und scheidet alsbald das salzsaure Salz des Azokörpers in blassgelben Nadeln ab. Die aus Alkohol umgelöste orangerothe Base schmolz bei 118°. Die aus dem Filtrat mit Alkali gefällte Ketonbase krystallisirte aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 173°.

Dieser leichten Zersetzlichkeit halber waren Salze nicht darstellbar. Eisessig nimmt die Auraminbase mit gelbrother, concentrirte Schwefelsäure mit gelber Farbe auf. Ihre mit Natriumamalgam behandelte alkoholische Lösung wird in Folge von Leukauraminbildung durch Eisessig blau gefärbt.

Benzol-azo- β -naphthylleukauramin,

C₆H₅.N₂.C₁₀H₆.NH.CH[C₆H₄.N(CH₃)₂]₂.

Die Condensation von Benzol-azo- β -naphthylamin mit Michler'schem Hydrol zum Leukauraminderivat vollzieht sich in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in etwa zwölf Stunden. Sie wird durch zeitweises Erwärmen bis auf 40° und häufiges Durchschütteln der Flüssigkeit wesentlich gefördert, wie die Zunahme der sich abscheidenden Krystalle deutlich erkennen lässt. Die Lösung von 24.7 g (1 Mol.) Benzol-azo- β -naphthylamin und 27 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol in 270 g Alkohol lieferte 45 g mit Alkohol gewaschenes und getrocknetes Rohproduct, entsprechend einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie.

Aus heissem Aceton krystallisirt der Körper in scharlachrothen Nadeln vom Schmp. 184°.

0.1566 g Sbst.: 0.4545 g CO₂, 0.0979 g H₂O. — 0.1031 g Sbst.: 13.0 ccm N (21°, 746 mm).

C₃₃H₃₃N₅. Ber. C 79.36, H 6.61, N 14.03.

Gef. » 79.15, » 6.94, » 14.09.

Er ist in Alkohol und Aether schwer, in Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich. Eisessig löst ihn mit in dicker Schicht rother, in dünner grünlichblauer Farbe, welche beim Erwärmen tief blau

wird. Die durch diesen Farbumschlag gekennzeichnete leichte Spaltung in Tetramethyldiamidobenzhydrol und Benzol-azo- β -naphtylamin bewirken mässig verdünnte Mineralsäuren, welche das Leukauraminderivat mit gelbrother Farbe lösen, unter Abscheidung des Azokörpers schnell in der Wärme. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit blauvioletter Farbe auf.

Die Umwandlung in die wasserstoffärmere

Verbindung $C_{33}H_{31}N_5$

hat sich vollzogen, wenn die Suspension des Benzol-azo- β -naphtylleukauramins in der siebenfachen Gewichtsmenge Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange gekocht wird, bis völlige Lösung eingetreten ist und eine mit Eisessig versetzte Probe beim Erwärmen sich weder blau noch grün färbt, sondern braunroth bleibt.

Das durch Eindunsten der Lösung gewonnene Product bildete nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen ein dunkel gelbrothes, krystallinisches Pulver, welches in den meisten organischen Solventien, insbesondere in Aether, Essigester, Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich ist, aber aus keinem derselben in gut krystallisirtem Zustande erhalten wurde. Für die Analyse wurde es im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.167 g Sbst.: 0.4872 g CO_2 , 0.0983 g H_2O . — 0.2988 g Sbst.: 36.4 ccn N (18° , 754 mm).

$C_{33}H_{31}N_5$. Ber. C 79.68, H 6.24, N 14.08.

Gef. » 79.56, » 6.54, » 13.96.

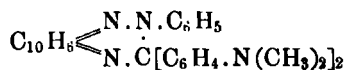
Die Verbindung schmilzt bei 74° . Sie wird von Eisessig mit braunrother Farbe gelöst, die sich beim Kochen nicht ändert. Auch gegenüber mässig verdünnter Salzsäure, die sie mit gelbrother Farbe leicht aufnimmt, erweist sie sich bei kurzem Kochen beständig, bei längerem Erhitzen lässt die Intensität der Färbung etwas nach, doch gelang es nicht, Tetramethyldiamidobenzophenon aufzufinden.

Dieser Umstand macht es zweifelhaft, ob in der Verbindung das



Benzol-azo- β -naphtylauramin

vorliegt und ob sie nicht vielmehr als



Tetramethyldiamidotriphenyldihydronapht- α -triazin

anzusprechen ist. Diese Frage ist noch eingehender zu prüfen.

Beim Kochen eines alkoholischen Lösungsgemisches molekularer Mengen von Benzol-azo- β -naphtylamin und Michler'schem Hydrol, bis Letzteres mit Essigsäure nicht mehr nachweisbar ist, entsteht die gleiche Verbindung. Ihre Isolirung und Reinigung ist in Folge gleichzeitiger Bildung von Anilin und anderen Nebenproducten umständlich, für ihre Darstellung ist dieses Verfahren nicht geeignet.