

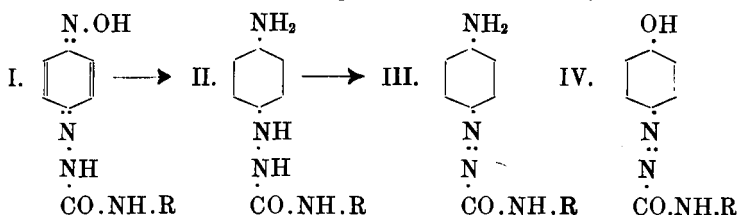
545. W. Borsche und A. Reclaire:

Über aromatisch-aliphatische *p*-Amido-azoverbindungen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Gelegentlich seiner Studien über die Chinonoximhydrazone¹⁾ hat der eine von uns schon vor längerer Zeit beobachtet, daß die Kondensationsprodukte aus Chinonoximen und Carbaminsäurehydraziden (I.) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachherige Oxydation in aromatisch-aliphatische *p*-Amidoazoverbindungen von einem bisher noch unbekannten Typus III. übergeführt werden können, die in ihrem



Bau den von Borsche als *p*-Oxyazoverbindungen charakterisierten, sogenannten Chinon-monosemicarbazonen (IV.) entsprechen. Über Darstellung und Eigenschaften der einfachsten Vertreter dieser neuen Körpergruppe, die wir nunmehr etwas eingehender untersucht haben, soll im folgenden kurz berichtet werden.

I. Derivate des Benzol-azo-formamids.

p-Amidobenzol-azo-formamid, $\text{H}_2\text{N}^{(4)}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}^{(1)}\text{:N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

p-Amidobenzol-azo-formamid kann mit derselben Leichtigkeit sowohl aus dem von Hyde dargestellten Carbaminsäure-*p*-nitrophenylhydrazid²⁾, $\text{O}_2\text{N}^{(4)}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, wie aus dem zuerst von Thiele und Barlow beschriebenen Chinonoxim-semicarbazon³⁾, $\text{HON}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, gewonnen werden. Letzteres entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man Chinonoxim, in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser bei Zimmertemperatur zusammenbringt und einige Tage sich selbst überläßt. Es bildet nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther ein grünlichbraunes Kristallpulver, dessen Verpuffungspunkt wir etwas höher als Thiele und Barlow, bei 247°, beobachteten; es wurde ohne weitere Reinigung zur Amidohydrazoverbindung verarbeitet.

¹⁾ Ann. d. Chem. **343**, 176 [1905].²⁾ Diese Berichte **32**, 1812 [1899].³⁾ Ann. d. Chem. **302**, 331 [1898].

Zu diesem Zweck werden 5 g Ausgangsmaterial in 20 ccm rauchender Salzsäure und 10 ccm Wasser suspendiert, einige Zinngranalien hinzugefügt und vorsichtig erwärmt. Die Reduktion verläuft unter heftigem Aufkochen. Sobald sie beendet ist, wird vom unangegriffenen Metall abgegossen und mit Eiswasser abgekühlt, worauf sich das Chlorhydrat der Hydrazoverbindung alsbald in beinahe farblosen Krystallblättchen abscheidet. Es zersetzt sich bei 195—196°, und läßt sich gut aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren (man löst es dazu in der fünfzehnfachen Menge heißen Wassers, filtriert und läßt nach Zugabe der fünffachen Menge rauchender Salzsäure erkalten), kann aber für die folgenden Versuche ohne weitere Reinigung verwandt werden. Aus seiner wäßrigen Lösung wird durch Ammoniak das freie *p*-Amidobenzol-hydrazo-formamid, $\text{H}_2\text{N}^{(4)}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, in farblosen Nadelchen gefällt, die äußerst unbeständig sind und sich an der Luft fast momentan zur Azoverbindung oxydieren. Die Base wurde deshalb in Form ihres Harnstoffes, des *p*-Carbamidobenzol-hydrazo-formamids, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}^{(4)}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, zur Analyse gebracht. Er krystallisiert in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, wenn man die wäßrige Lösung des Chlorhydrates mit Kaliumcyanat und etwas Natriumacetat versetzt, ist in heißem Wasser leicht löslich und schmilzt unter lebhaftem Aufschäumen bei 201—202°.

0.1468 g Sbst.: 0.2466 g CO_2 , 0.0746 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. C 45.87, H 5.30.

Gef. » 45.81, » 5.68.

Wenn man die wäßrige Lösung des Chlorhydrates mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzt und dann ein Mol. Benzaldehyd hinzufügt, scheidet sich sofort Benzal-*p*-amidobenzol-hydrazo-formamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, in krystallinischer Form ab. Es kommt aus verdünntem Alkohol in gelblichweißen Blättchen heraus, schmilzt unter Gasentwicklung bei 204° und wird beim Liegen an der Luft schnell angegriffen und verändert.

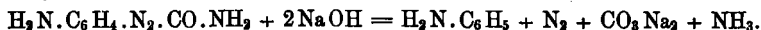
Die Oxydation der Hydrazoverbindung zum *p*-Amidobenzol-azo-formamid geschieht am bequemsten und sichersten, indem man das Chlorhydrat der ersteren in Wasser löst, auf Zimmertemperatur abkühlt, Ammoniak im Überschuß hinzufügt und dann einen langsamen Luftstrom durch die Flüssigkeit saugt. Schon die ersten Luftblasen rufen eine orangerote Färbung hervor, und sehr bald beginnen sich die dunkelroten Nadelchen des Azokörpers auszuscheiden. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, werden sie abfiltriert, auf Ton getrocknet und durch Krystallisation aus siedendem Essigester gereinigt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa 75 % der Theorie.

p-Amidobenzol-azo-formamid krystallisiert aus Essigester, von dem es in der Wärme ziemlich reichlich — 1 g von etwa 75 ccm —, bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringem Maße aufgenommen wird, in prachtvollen, dunkelroten Nadeln mit bläulichem Oberflächen-schimmer. Es löst sich merklich in kaltem, reichlich in siedendem

Wasser (wird aber bei längerem Kochen damit unter Gasentwicklung und Abscheidung eines zähen, schwarzen Harzes völlig zersetzt!) und in Alkohol, fast garnicht dagegen in Äther und Benzol.

Verdünnte Salzsäure nimmt es mit gelber Farbe auf; beim Übergießen mit konzentrierter wird es, ohne sich zu lösen, in ein grünlichgelbes Chlorhydrat übergeführt, sonst aber auch beim Eindampfen damit nicht merklich zersetzt: durch Ammoniak wird es aus dem Rückstand unverändertes Ausgangsmaterial vom richtigen Schmelzpunkt regeneriert. Versetzt man unter Kühlung tropfenweise mit Nitritlösung, so verschwinden die Krystalle des Chlorhydrates allmählich, und man erhält eine klare, wenig gefärbte Lösung, die bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Natriumacetat mit Phenol eine in wäßrigem Ammoniak mit blauroter Farbe lösliche Oxyazoverbindung liefert.

Kali- oder Natronlauge wirken in der Kälte langsam, beim Erwärmen dagegen sehr schnell zersetzend auf *p*-Amidobenzolazoformamid. Dabei entwickelt sich unter starkem Schäumen reichlich Ammoniak, und mit den abziehenden Wasserdämpfen destilliert Anilin in farblosen Tröpfchen über, das durch seinen Geruch und die Chlorkalkreaktion leicht identifiziert werden kann. Die Reaktion verläuft also in der Hauptsache, ähnlich wie beim *p*-Oxybenzolazoformamid, gemäß folgender Gleichung:



In der alkalischen Flüssigkeit, die im Kölbchen zurückbleibt, ist ein feinflockiger, dunkelgelber Niederschlag suspendiert. Er wird von verdünnter Salzsäure leicht mit blutroter Farbe aufgenommen, durch Alkali anscheinend unverändert wieder ausgefällt und krystallisiert aus Benzol in breiten, bräunlichen Nadeln. Wir haben bisher jedoch nicht soviel davon erhalten, daß wir ihn eingehender hätten untersuchen können.

Der Schmelzpunkt des *p*-Amidobenzolazoformamids ist stark von der Art des Erhitzens abhängig. Wir fanden ihn, bei mäßig schnellem Anwärmen, gewöhnlich bei 125—126°; die Verbindung zersetzt sich dabei unter lebhafter Gasentwicklung.

Die analytische Untersuchung einer mehrere Tage lang im evakuierten Exsiccator aufbewahrten Substanzprobe ergab folgendes Resultat:

0.1294 g Sbst.: 0.2201 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 40.7 ccm N (30°, 750 mm).

C₇H₅ON₄. Ber. C 51.15, H 4.91, N 34.20.

C₇H₅ON₄·H₂O. » » 46.09, » 5.53, » 30.81.

Gef. » 46.39, » 5.79, » 30.84.

Das analysierte Präparat enthielt also trotz des sorgfältigen Trocknens 1 Molekül Wasser mehr, als theoretisch zu erwarten war. Dasselbe fanden wir auch bei dem sogleich zu beschreibenden *p*-Carbamidobenzoylazoformamid und der Amidoazoverbindung aus Nitroso-*m*-kresolsemicarbazon; die anderen von uns dargestellten Derivate des *p*-Amidobenzolazoformamids (Benzoat, Phenylharnstoff, Dibromsubsti-

tutionsprodukt) erwiesen sich dagegen als wasserfrei. Dadurch scheidet die Möglichkeit aus, daß die Wasseraufnahme unter Verseifung der Carbamidogruppe und Bildung von *p*-amidobenzolazoameisensaurem Ammonium stattgefunden habe:



Es dürfte sich vielmehr um eine Hydratbildung ähnlich derjenigen handeln, wie sie auch bei anderen Azoverbindungen gelegentlich beobachtet und namentlich von Hewitt und seinen Mitarbeitern beschrieben worden ist¹⁾.

Der eben erwähnte Harnstoff des *p*-Amidobenzol-azo-formamids, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist auf verschiedenen Wegen zugänglich. Am bequemsten erhält man ihn, indem man die zugehörige Hydrazoverbindung in Wasser löst, mit einigen Tropfen Ammoniak und mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und bei Zimmertemperatur sich selbst überläßt. Er scheidet sich dann nach einiger Zeit in ziegelroten Nadelchen ab, die sich in kleinen Mengen ganz gut aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen, sich aber bei längerem Kochen damit unter Gasentwicklung zersetzen. Sie sind ferner löslich in Alkohol, sehr schwer in Essigester und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Schmp. 178° unter Aufschäumen. Zur Analyse wurde das gut ausgewaschene rohe Reaktionsprodukt verwandt.

0.1920 g Sbst.: 0.2993 g CO_2 , 0.0900 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 42.62, H 4.92.

Gef. » 42.52, » 5.24.

Phenylcarbamido-*p*-amidobenzol-azo-formamid, $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. 1.8 g Amid werden in 20–30 ccm Benzol suspendiert und mit 1.2 g Phenylisocyanat etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann läßt man erkalten, saugt ab und reinigt durch Krystallisation aus Methylalkohol. Gelbrote Nadeln, die sich bei etwa 202° zersetzen.

0.1565 g Sbst.: 0.3108 g CO_2 , 0.0725 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. C 59.30, H 4.62.

Gef. » 59.39, » 5.10.

Benzoyl-*p*-amidobenzol-azo-formamid, $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, wird leicht erhalten, indem man Amidobenzolazoformamid, in Pyridin gelöst, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid zusammenbringt. Es krystallisiert aus Aceton in orangefarbenen, bei 218° unter lebhafter Zersetzung schmelzenden Nadelchen.

0.1875 g Sbst.: 0.4317 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 62.62, H 4.51.

Gef. » 62.79, » 4.77.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2114 [1898]. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß Thiele das nicht amidierte Benzolazoformamid ebenfalls in einer, allerdings sehr viel unbeständigeren, hydratisierten Form erhalten hat (diese Berichte 28, 2599 [1895]).

4-Amido-3.5(?)-dibrombenzol-azo-formamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. 2 g Amidobenzolazoformamid werden unter gelindem Erwärmen in 80 ccm Eisessig gelöst, 3 g krystallisiertes Natriumacetat und dann 3.5 g Brom in 20 ccm Eisessig vorsichtig hinzugefügt. Das Bromierungsprodukt scheidet sich alsbald als bräunliche Krystallmasse ab. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine gelbe Nadelchen und schmilzt bei 183° .

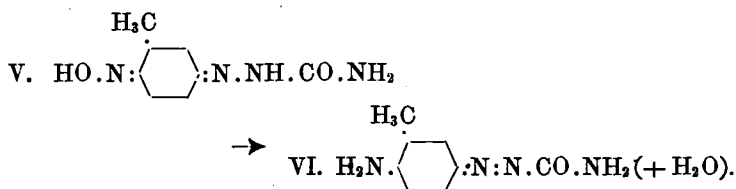
0.1342 g Sbst.: 0.1318 g CO_2 , 0.0299 g H_2O . — 0.1314 g Sbst.: 20.7 ccm N (23° , 753 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}_4\text{Br}_2$. Ber. C 26.70, H 1.88, N 17.44.

Gef. » 26.79, » 2.49, » 17.58.

Auf demselben Wege, auf dem man vom Chinonoxim zum *p*-Amidobenzolazoformamid gelangt, lassen sich aus den homologen Chinonoximen Homologe des *p*-Amidobenzolazoformamids gewinnen. Näher untersucht haben wir bisher nur das

3-Methyl-4-amidobenzol-azo-formamid (VI)
aus Nitroso-*m*-kresolsemicarbazon (V):



Nitroso-*m*-kresolsemicarbazon, das bisher noch nicht beschrieben ist, wurde auf folgende Weise dargestellt: 4 g Toluquinon-*o*-oxim in 75 ccm Alkohol wurden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3.3 g Semicarbazidchlorhydrat versetzt und einige Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Das Kondensationsprodukt schied sich dabei allmählich als bräunliches Krystallpulver aus. Es wurde abgesaugt, und, da es von den üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird, nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther ohne weitere Reinigung analysiert. Es verpuffte bei 220° . Ausbeute etwa 4.5 g.

0.1870 g Sbst.: 0.3413 g CO_2 , 0.0930 g H_2O . — 0.0927 g Sbst.: 23.6 ccm N (18° , 743 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 49.42, H 5.19, N 28.91.

Gef. » 49.77, » 5.56, » 28.74.

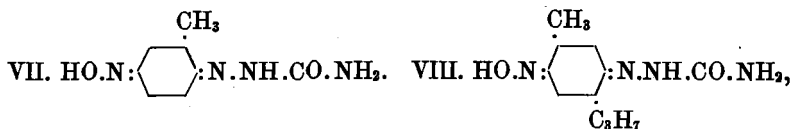
3 g davon wurden in der früher angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert, die Reaktionsflüssigkeit, da das Chlorhydrat der Amidohydrazoverbindung auch beim Abkühlen mit Eiswasser nicht daraus auskrystallisieren wollte, mit Wasser verdünnt, ammoniakalisch gemacht und durch Durchsaugen eines Luftstroms oxydiert. Die Amidoazoverbindung schied sich dabei allmählich in braunroten Nadeln mit metallisch grünem Oberflächenreflex ab. Sie löste sich schwer in

Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester. Zur Reinigung wurde sie mit möglichst wenig trockenem Aceton aufgenommen, mit dem doppelten Volumen Benzol versetzt und verdunsten gelassen. Rotbraune Nadelchen, Schmp. 85—86° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1022 g Sbst.: 0.1844 g CO₂, 0.0583 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 0.1957 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₈H₁₀ON₄·H₂O. Ber. C 48.92, H 6.16.
Gef. » 49.21, 48.83, » 6.38, 6.44.

Toluchinon-3-oxim-6-semicarbazon (VII),



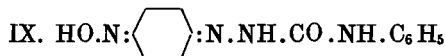
wird aus Semicarbazidchlorhydrat und Nitroso-*o*-kresol auf dieselbe Weise und in etwa derselben Ausbeute gewonnen wie das Isomere, dem es auch in seinen Eigenschaften außerordentlich ähnlich ist. Es krystallisiert aus viel siedendem Alkohol in bräunlichen, bei 243° unter starker Rauchentwicklung verpuffenden Nadelchen. Nitrosothymol reagiert erheblich langsamer und unvollständiger mit dem Hydrazin; das Kondensationsprodukt, 1-Methyl-4-isopropylchinon-2-oxim-5-semicarbazon (VIII), wird aus Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 221—222° erhalten. Auch diese beiden Oximhydrazone lassen sich ohne Schwierigkeit in Amidoazoverbindungen verwandeln, die wir jedoch noch nicht in analysenreinem Zustand unter den Händen hatten.

II. Derivate des Benzol-azo-formanilids.

p-Amidobenzol-azo-formanilid,



p-Amidobenzolazoformanilid gewannen wir zuerst aus dem bereits früher¹⁾ beschriebenen Chinonoxim-phenylcarbaminsäurehydrazon (IX), später auch aus dem bisher anscheinend noch nicht darge-



stellten Additionsprodukt von *p*-Nitrophenylhydrazin an Phenylisocyanat, dem Phenylcarbaminsäure-*p*-nitrophenylhydrazid (X),

¹⁾ Ann. d. Chem. 343, 193 [1905].

das aus heißem Alkohol in gelblichweißen, bei 220° schmelzenden Nadelchen krystallisiert¹⁾. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ergaben beide dasselbe

Phenylcarbaminsäure-*p*-amidophenylhydrazid-chlorhydrat.

5 g Ausgangsmaterial werden mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure übergossen, 25 ccm Wasser und hinreichend Zinngranalien hinzugefügt und unter gutem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, bis die suspendierten Teilchen rein weiß geworden sind. Dann läßt man erkalten und saugt ab.

Das auf dem Filter bleibende Chlorhydrat der neuen Base ist auch in heißem Wasser nur schwierig löslich; es krystallisiert daraus in feinen, farblosen Nadelchen, die sich oberhalb 190° allmählich violett färben und zersetzen. Wenn man es in Wasser suspendiert und mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat versetzt, erhält man das freie

Phenylcarbaminsäure-*p*-amidophenylhydrazid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das sich aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln abscheidet; Schmp. 187° unter Zersetzung.

0.1529 g Sbst.: 0.3592 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1014 g Sbst.: 21.0 ccm N (19°, 749 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_4$. Ber. C 64.39, H 5.83, N 23.18.

Gef. » 64.08, » 5.56, » 23.44.

p-Amidobenzol-azo-formanilid. Die Oxydation der Hydrazo- zur Azoverbindung kann entweder ebenso wie beim Amidobenzolhydrazoformamid erfolgen, indem man das Chlorhydrat in kaltem Wasser suspendiert, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und Luft durchsaugt, oder schneller und bequemer, indem man Quecksilberoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel verwendet. Im einen Fall löst man die Base in heißem Alkohol, trägt unter gutem Umschütteln so lange gelbes HgO in kleinen Portionen ein,

¹⁾ Bei derselben Temperatur schmelzen auch die beiden Isomeren, die durch Vereinigung von *m*- und *o*-Nitrophenylhydrazin mit Phenylisocyanat in trockenem Benzol gewonnen werden. Ersteres krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Blättchen, letzteres in feinen, gelben Nadelchen. Bei Versuchen, diese Verbindungen auf demselben Wege wie den *p*-Nitrokörper in *m*- und *o*-Amidobenzolazoformanilid zu verwandeln, stießen wir auf unerwartete Schwierigkeiten, so daß wir auf ein Weiterarbeiten in dieser Richtung vorläufig verzichteten.

Analyse des Phenylcarbaminsäure-*m*-nitrophenylhydrazids:

0.1627 g Sbst.: 0.3422 g CO_2 , 0.0672 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 57.32, H 4.41.

Gef. » 57.36, » 4.62.

Analyse des Phenylcarbaminsäure-*o*-nitrophenylhydrazids:

0.2078 g Sbst.: 39.1 ccm N (24°, 750 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.82.

als es noch leicht reduziert wird, filtriert und engt das tiefrote Filtrat bis zu beginnender Krystallisation ein; im andern kann man die Isolierung der Hydrazoverbindung ganz vermeiden und direkt zum Azokörper gelangen, wenn man folgendermaßen verfährt:

5 g Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon (oder Phenylcarbaminsäurenitrophenylhydrazid) werden mit 100 ccm Alkohol, 50 ccm *n*-Schwefelsäure und 4.5 g Zinkspänen auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann läßt man erkalten, macht ammoniakalisch und fügt, zweckmäßig unter Kühlung, eine genügende Menge Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Die Azoverbindung scheidet sich nach kurzer Zeit als rotbraunes Krystallpulver ab, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol leicht gereinigt werden kann.

Reines *p*-Amidobenzolazoformanilid krystallisiert in großen, blutroten Krystallblättern von unregelmäßiger Begrenzung; sie schmelzen bei 160—161° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1620 g Sbst.: 0.3873 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 30 ccm N (21°, 746 mm).

C₁₃H₁₂ON₄. Ber. C 64.93, H 5.04, N 23.37.

Gef. » 65.20, » 5.40, » 23.57.

Seine Salze sind nur bei Gegenwart freier Säure beständig; sie werden in wäßriger Lösung, namentlich beim Erwärmen, weitgehend hydrolytisch gespalten und färben einen eingehängten Woll- oder Seidenstrang in bräunlichgelber Nuance an.

Das Hydrochlorid fällt aus einer Lösung der Base in heißer verdünnter Salzsäure beim Erkalten in orangegelben, aus feinen Nadelchen zusammengesetzten Flocken aus, Sulfat und Nitrat können in ähnlicher Weise gewonnen werden. Zur Darstellung des Oxalats wurde eine heiße, alkoholische Lösung der Base mit einer ebensolchen der äquimolekularen Menge krystallisierter Oxalsäure versetzt. Das Salz fiel sofort als dunkelbraunes Krystallpulver aus; es wurde mit Alkohol und Äther ausgewaschen und analysiert; es zersetzte sich bei 186—187°.

0.1531 g Sbst.: 23.1 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₃H₁₂O₄N₄·C₂H₂O₄. Ber. N 17.00. Gef. N 17.31.

Andererseits scheint die Amidoazoverbindung aber auch die Eigenschaften einer schwachen Säure zu besitzen; wenigstens ist sie in alkali- oder ammoniakhaltigem Wasser merklich löslicher als in reinem.

Von sonstigen Derivaten des *p*-Amidobenzolazoformanilids haben wir noch dargestellt:

1. Das Benzoylderivat, H₅C₆.CO.NH.C₆H₄.N:N.CO.NH.C₆H₅, durch Einwirkung eines Mol. Benzoylchlorid auf die Lösung der Substanz in der zehnfachen Menge Pyridin. Es krystallisiert aus Aceton in gelben Nadelchen vom Schmp. 219—220°.

0.1860 g Sbst.: 0.8476 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₂N₄. Ber. C 69.71, H 4.68.

Gef. > 69.71, > 5.13.

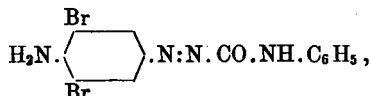
2. Den Phenylharnstoff, H₅C₆.NH.CO.NH.C₆H₅.N:N.CO.NH.C₆H₅, indem wir 2 g Base mit 0.9 g Phenylisocyanat und 30 ccm Benzol einen halben Tag lang auf dem Wasserbade erwärmen. Aus Alkohol rötlich-gelbe Nadeln, die sich bei etwa 210° zersetzen.

0.1824 g Sbst.: 0.4445 g CO₂, 0.0819 g H₂O.

C₂₀H₁₇O₂N₅. Ber. C 66.79, H 4.77.

Gef. > 66.48, > 5.02.

3. Ein Dibromsubstitutionsprodukt, wahrscheinlich



indem wir 1.2 g Azokörper und 1.5 g Natriumacetat in 30 ccm Eisessig lösen, 1.6 g Brom in 16 ccm Eisessig hinzufügen und nach dem Verschwinden des Broms mit Wasser fällen. Der Niederschlag schied sich aus Alkohol in gelben, bei 155—156° schmelzenden Nadelchen ab.

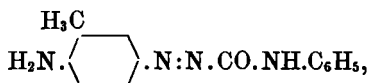
0.1465 g Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

C₁₃H₁₀ON₄Br₂. Ber. C 39.18, H 2.54.

Gef. > 38.98, > 3.01.

Ebenso leicht wie aus Chinonoxim-phenylcarbaminsäurehydrazon läßt sich auch aus dem Phenylcarbaminsäurehydrazon des Nitroso-*m*-kresols¹⁾ das schwer lösliche Chlorhydrat eines Amidohydrazokörpers und aus diesem die zugehörige *p*-Amidoazoverbindung, das

3-Methyl-4-amidobenzol-azo-formanilid,



gewinnen, das aus Methylalkohol in prachtvollen, rotbraunen Blättern krystallisiert und sich bei 150—151° zersetzt.

0.1413 g Sbst.: 0.3428 g CO₂, 0.0735 g H₂O.

C₁₄H₁₄ON₄. Ber. C 66.08, H 5.55.

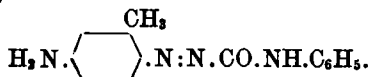
Gef. > 66.18, > 5.82.

Nitroso-*o*-kresolphenylcarbaminsäurehydrazon²⁾ dagegen ging beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure allmählich völlig in Lösung. Da das Reduktionsprodukt sich auch bei starkem Abkühlen derselben nicht abschied, verdünnten wir mit Wasser, versetzten mit

¹⁾ Ann. d. Chem. **343**, 197 [1905]. ²⁾ Ann. d. Chem. **343**, 196 [1905].

Natronlauge, bis sich alles Zinnhydroxyd wieder gelöst hatte, und fälten durch Durchsaugen von Luft allmählich das gesuchte

2-Methyl-4-amidobenzol-azo-formanilid,



Es bildete nach dem Umkrystallisieren dunkelrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenreflex und schmolz bei 137°.

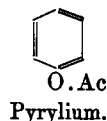
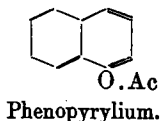
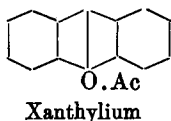
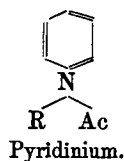
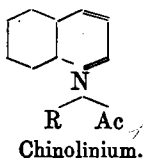
0.0905 g Sbst.: 17.4 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₄H₁₄ON₄. Ber. N 22.04. Gef. N 21.77.

546. H. Decker und Th. von Fellenberg: Synthese von Derivaten des Phenopyryliums.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Seitdem in den Xanthyliumsalzen von Hewitt und Werner die Isologen der Acridiniumsalze erkannt worden sind, in denen der vierwertige Sauerstoff die Rolle des fünfwertigen Stickstoffs spielt, ist es vom Standpunkte der Oxoniumtheorie zu erwarten, daß auch die Sauerstoffisologen der quartären Salze des Pyridins und Chinolins, die Pyrylium-¹⁾ und Phenopyryliumsalze, existieren werden.



Ja, die größere Basizität des Chinolins, im Vergleiche mit dem Acridin, sprach dafür, daß diese Salze gegen Wasser und feuchte Luft verhältnismäßig beständiger als Xanthyliumsalze sein würden.

Es ist uns nun gelungen, durch Anwendung der von Bünzly und Decker²⁾ zur Darstellung von Acridinium- und Xanthyliumsalzen benutzten Synthese zu gelb gefärbten und verhältnismäßig stärker basischen analogen Phenopyryliumsalzen zu gelangen.

¹⁾ Diese Ausdrücke werden nach dem Vorgange von Fosse gebraucht.

²⁾ Diese Berichte 87, 2934 [1904].