

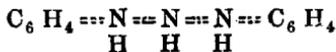
132. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 18. März.)

Ueber die Einwirkung der Diazoverbindungen auf tertiäre Amine.

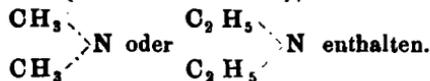
Die Eigenschaft der Diazoverbindungen, mit primären Aminen eine eigenthümliche Klasse von Doppelverbindungen zu bilden, ist längst bekannt. Später habe ich gefunden, dass dieselben auch mit secundären Aminen, wie z. B. Aethylanilin, Aethylamidobenzoësäure etc. zusammentreten können, obwohl ich über die so entstehenden Körper bisher noch nie etwas veröffentlicht habe. Auch heute liegt es nicht in meiner Absicht, näher auf die letzteren einzugehen, und ich finde mich dazu umsoweniger veranlasst, als bereits die HH. A. Baeyer und C. Jäger einen hierher gehörigen Körper, welchen sie durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Dimethylamin erhielten, näher beschrieben haben¹⁾. Bemerken möchte ich nur, dass dieselben im Allgemeinen die grösste Uebereinstimmung zeigen mit den vermittelt primären Aminen entstehenden Diazodoppelverbindungen. Zweck der gegenwärtigen Mittheilung ist vielmehr, darauf aufmerksam zu machen, dass die Diazoverbindungen ferner auch im Stande sind, sich direkt mit tertiären Aminen zu vereinigen. Die neuen Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, zeigen jedoch von denjenigen der beiden zuerst erwähnten Gruppen bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften so beträchtliche Abweichungen, dass man unbedingt genöthigt ist, sie auch als verschiedenen constituirt zu betrachten. Als die am ausführlichsten untersuchte Verbindung eines Diazokörpers mit einem primären Amin möchte wohl das Diazo-Amidobenzol $C_6H_5N \equiv N \cdots NH C_6H_5$ zu betrachten sein, dessen rationelle Constitution am besten durch die Formel



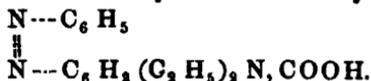
ausgedrückt wird. Durch die schönen Beobachtungen des Hrn. Kekulé weiss man aber nun, dass dasselbe durch die Eigenthümlichkeit ausgezeichnet ist, unter gewissen Umständen eine isomere Umwandlung zu erleiden, in Folge dessen es in eine neue Verbindung übergeht, welche zuerst von Hrn. C. A. Martius und mir unter dem Namen Amidodiphenylimid beschrieben wurde, deren rationelle Constitution aber unzweifelhaft der Formel $C_6H_5 \cdots N \equiv N \cdots C_6H_4 (NH_2)$ entspricht und wonach sie also als die Amidoverbindung des Azobenzols (Azodibenzols) betrachtet werden muss. Ganz zu demselben Typus gehören sicher nun auch die mit Hilfe tertiärer Amine entstehenden

¹⁾ Diese Ber. VIII, 148.

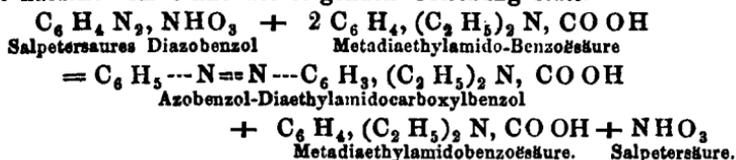
Diazodoppelverbindungen. Es sind nämlich gemischte Azoamidobenzole (Azoamidodibenzole), welche anstatt der Gruppe H_2N entweder



Azobenzol-Diaethylamidocarboxylbenzol.



Diese Verbindung bildet sich in nahezu theoretischer Menge durch einfaches Zusammengiessen einer concentrirten wässrigen Lösung von 1 Molekül salpetersaurem Diazobenzol mit einer kalt gesättigten Lösung von 2 Molekülen Metadiaethylamidobenzoësäure. Aus der sofort sich tief rothfärbenden Mischung setzt sich alsbald ein grosser Theil derselben in schönen Krystallen ab, während der Rest beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge erhalten wird. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liefert sie vollständig rein. Ihre Bildung findet natürlich im Sinne der folgenden Gleichung statt:



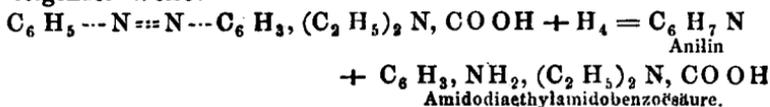
Diese neue Verbindung ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in rubinrothen, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen mit violetterm Flächenschiller. Von kaltem Alkohol und Aether wird sie nur in verhältnissmässig geringer Menge aufgenommen und fast gar nicht von Wasser, selbst auch nicht von kochendem. Beim gelinden Erhitzen in einer Probirrhöhre schmilzt sie zu einem gelbrothen Oel das sich in höherer Temperatur unter Verpuffung zersetzt. Ihr Schmelzpunkt im Haarröhrechen bestimmt, wurde bei 125° gefunden. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	68.68	68.84
H_{19}	19	6.40	6.45
N_3	42	14.14	—
O_2	32	10.78	—
	297	100.00.	

Den Basen gegenüber verhält sich das Azobenzol-Diaethylamidobenzol als einbasische Säure. Ihr Bariumsalz erhält man durch Vermischen ihrer nicht zu verdünnten, kochenden ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium, wobei es sich alsbald in rothgelben, kurzen Nadeln ausscheidet. Bei 110° getrocknet, entspricht seine Zusammensetzung der Formel $(C_{17}H_{18}N_3O_2)_2, Ba$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	18.8	18.6.

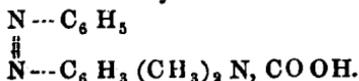
Das Silbersalz $C_{17} H_{16} N_3 O_2$, Ag bildet einen tief blutrothen, kaum krystallinischen Niederschlag. Verbindungen des Metadiaethylamido-carboxylbenzols mit Säuren konnten nicht erhalten werden. Allerdings wird es, wenigstens in der Wärme, selbst von verdünnten Mineralsäuren mit tiefblutrother Farbe gelöst, allein Zusatz von Wasser scheidet es aus diesen Lösungen säurefrei wieder ab. Erwärmt man die salzsaure Lösung eine Zeit lang auf dem Wasserbade, so tritt Zersetzung der Verbindung ein. Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium, spalten sie unter Wasserstoffaufnahme in folgender Weise:



Die so neben Anilin entstehende Amidodiaethylamidobenzoësäure krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, in graugefärbten Nadeln oder Prismen. Ganz dieselbe Säure erhält man auch, wenn man Metadiaethylamidobenzoësäure nitriert und die sich dabei bildende Nitrosäure hernach der Reduction unterwirft.

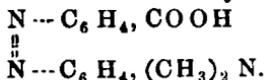
Wie zu erwarten stand, kann das Diazobenzol auch mit anderen tertiären Aminen, wie z. B. Dimethylamidobenzoësäure, Dimethylamin etc. zusammentreten, und da ferner dieselbe Eigenschaft auch allen Diazoverbindungen zuzukommen scheint, so steht die Existenz einer fast unbegrenzten Anzahl von Doppelverbindungen, wie die oben beschriebenen, in Aussicht. Mehrere derselben, die ich wirklich dargestellt und zum Theil auch etwas genauer untersucht habe, mögen hier, wenn auch fast nur dem Namen und der Zusammensetzung nach, Erwähnung finden.

Azobenzol-Dimethylamidocarboxylbenzol



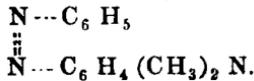
Ist ebenfalls eine einbasische Säure die durch Einwirkung von Diazobenzol auf Metadimethylamidobenzoësäure entsteht und in dunkelblutrothen Nadeln krystallisirt.

Azocarboxylbenzol-Dimethylamidobenzol



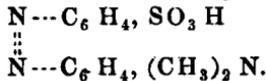
Diese mit der vorigen isomere Säure bildet sich aus Metadiazobenzoësäure und Dimethylamin. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Warzen.

Azobenzol-Dimethylamidobenzol



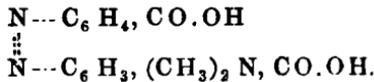
Ist eine Base, welche aus Diazobenzol und Dimethylamin entsteht. Sie krystallisirt in zarten, gelben, bei 115° schmelzenden Blättchen, die in kleinen Mengen, ohne Zersetzung zu erleiden, flüchtig sind. Ihr salzsaures Salz wird in purpurrothen, haarfeinen Nadeln erhalten.

Azosulfoxybenzol-Dimethylamidobenzol



Ziemlich starke Säure aus Diazophenylschwefelsäure (aus Sulfanilsäure) und Dimethylamin entstehend. Aus ihrer kochenden alkalischen Lösung wird sie durch Salzsäure zunächst in mikroskopischen Nadelchen ausgeschieden, die sich aber alsbald in stark violettglänzende kleine Blättchen umwandeln.

Metazocarboxylbenzol-Metadimethylamidocarboxylbenzol



Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Metadiazobenzoësäure auf Metadimethylamidobenzoësäure, und stellt einen braunrothen, nach und nach krystallinisch werdenden Niederschlag dar.

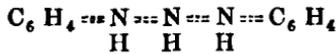
Zu bemerken wäre noch, dass alle die im Vorhergehenden aufgezählten Verbindungen starke Farbstoffe sind. Ob vielleicht der eine oder andere davon von hinreichender Güte ist, um einer praktischen Verwendung fähig zu sein, wage ich nicht zu entscheiden.

Ich möchte diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne auch noch in aller Kürze einige Worte anzuführen über die Constitution der Verbindungen der Diazokörper mit primären und secundären Aminen. Bekanntlich wurde von Hrn. Kekulé diejenige des Diazoamidobenzols durch $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdots \text{N} = \text{N} \cdots \text{NH C}_6 \text{H}_5$ ausgedrückt. Da ich aber später zeigte¹⁾, dass diese Formel nur wenig Wahrscheinlichkeit haben könne, indem sie nicht vermögend ist, von der That-sache Rechenschaft zu geben, dass z. B. die Verbindungen $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdots \text{N} = \text{N} \cdots \text{NH C}_6 \text{H}_4 \text{Br}$ und $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Br} \cdots \text{N} = \text{N} \cdots \text{NH C}_6 \text{H}_5$ nicht isomer, sondern identisch sind, so lag natürlich die Nothwendig-

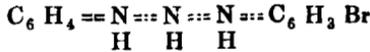
¹⁾ Diese Ber. VII, 1618.

keit vor, die Constitution derselben auf eine andere Weise zu erklären, und ich habe dieses in folgender Weise versucht.

Diazo-Amidobenzol:

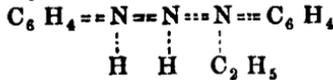


Diazobenzol-Amidobrombenzol (Diazobrombenzol-Amidobenzol):

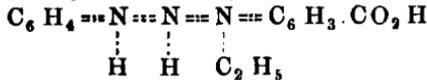


In Uebereinstimmung hiermit müssen sich naturgemäss die Formeln der von mir dargestellten, Eingangs dieser Mittheilung erwähnten Verbindungen des Diazobenzols mit Aethylanilin und Aethylamidobenzoesäure folgendermassen gestalten:

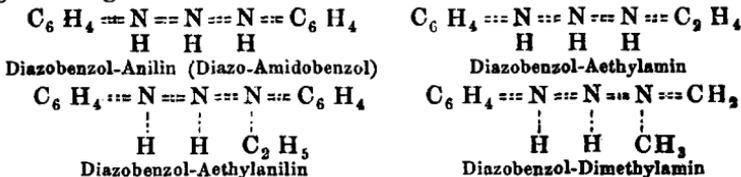
Diazobenzol-Aethylamidobenzol:



Diazobenzol-Aethylamidocarboxylbenzol:



Gegen diese Auffassungsweise ist nun aber vor einiger Zeit von den Hrn. A. Baeyer und C. Jäger in ihrer schönen Abhandlung über die Amide des Diazobenzols¹⁾ Einspruch erhoben worden, indem sie die Behauptung aufstellten, dass damit die Existenz der beiden von ihnen beschriebenen Verbindungen: Diazobenzol-Aethylamin und Diazobenzol-Dimethylamin im Widerspruch stehe, da es nicht möglich sei, die Constitution der letzteren durch den obigen ähnliche Formeln auszudrücken. Es lässt sich nicht verhehlen, dass sich diese Chemiker hier getäuscht haben, wie sich ohne Weiteres aus dem folgenden Vergleiche ergibt:



Hr. C. Jäger, welcher die erwähnte Abhandlung noch einmal in erweiterter Form und unter seinem Namen allein als Inaugural-Dissertation veröffentlicht²⁾ hat, schreibt darin den „Diazobenzol-amiden der Fettreihe“ noch eine viel grössere Tragweite zu, da er hervorhebt, dass durch dieselben nicht allein meine Formel des Diazo-

¹⁾ Diese Ber. VIII, 148.

²⁾ Hr. Jäger hat mir hiervon gütigst einen Abdruck zukommen lassen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Amidobenzols, sondern auch diejenigen der Diazobenzolverbindungen überhaupt, unmöglich gemacht würden. Wie Hr. Jäger zu dieser letzteren Schlussfolgerung gekommen ist, habe ich mir nicht erklären können, und es sollte mich gar nicht wundern, wenn es ihm nach nochmaliger Ueberlegung der Sache ebenso ergehen würde.

Selbstverständlich denke ich nicht daran, die von mir bevorzugten Formeln der Diazoverbindungen als etwas anderes zu betrachten, als die gegenwärtig besten Ausdrücke um die Bildung und mannigfachen Umsetzungen dieser Körper erklären zu können, und ich würde deshalb auch nicht einen Augenblick zögern, dieselben aufzugeben, sollten irgend welche gut begründete Thatsachen aufgefunden werden, die damit im Widerspruch stehen. Ich bin soeben dabei, das, soviel ich weiss, bis jetzt noch nicht bekannte Amidopentachlorbenzol $C_6Cl_5(NH_2)$ darzustellen, um zu versuchen, ob dasselbe ebenfalls Diazoverbindungen zu liefern im Stande ist. Sollte dieses gegen meine Erwartung wirklich der Fall sein, so würden dadurch meine theoretischen Vorstellungen über die letzteren, wie ich gern eingestehe, einen unheilbaren Stoss erleiden.

133. P. Phillips Bedson: Ueber zwei isomere Bromnitrophenyl-essigsäuren.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 18. März.)

Radziszewski ¹⁾ hat durch Nitriren von Parabromphenylessigsäure eine bei 130° schmelzende Nitrobromphenylessigsäure erhalten; nach meinen Erfahrungen entstehen jedoch, wie in zahlreichen analogen Fällen, zwei isomere Nitroprodukte. Die Trennung dieser beiden Säuren bietet keine besondere Schwierigkeit, da die eine sowohl in Wasser als auch in einem Gemisch von Alkohol und Wasser namentlich in der Hitze weit löslicher ist, als die andere, und da umgekehrt die leicht löslichere Säure ein schwer lösliches Bariumsalz bildet. Die Trennung wurde in folgender Weise ausgeführt.

Die Säuren wurden in einem heissen Gemisch von zwei Volumen Alkohol und einem Volum Wasser gelöst; nach der Abkühlung scheidet sich eine bei $167-169^{\circ}$ schmelzende Säure aus. Die Mutterlaugen wurden eingedampft und die Säuren in die Bariumsalze umgewandelt, welche durch ihre verschiedene Löslichkeiten in Wasser zur Trennung gedient haben. Das schwer lösliche Bariumsalz giebt eine bei $112-115^{\circ}$ schmelzende Säure, das leicht lösliche Bariumsalz die Säure, welche bei $167-169^{\circ}$ schmilzt.

¹⁾ Diese Berichte II, S. 207.