

Dieses stark drehende Produkt hatte das geringe spezifische Gewicht von 0.8978 bei 0°. Dass es nicht reines Styrol war, ergab sofort die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8$
C	88.45	92.31
H	10.51	7.69
	<u>98.75</u>	<u>100.00.</u>

Um etwa vorhandenes Wasser zu entfernen, destillirte ich im Vacuum auf dem Wasserbade. Nur ein kleiner Theil ging über, der grösste Theil blieb in der Retorte. Destillat wie Retortenrückstand unterschieden sich in ihren procentischen Zahlen nur wenig vom ursprünglichen Styrol.

Die leichte Bildung von krystallisirtem Bromür schien mir ein geeigneter Weg, um Styrol von seinen Beimengungen zu trennen. Ich liess zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem Styrol die berechnete Menge Brom tropfen. Es krystallisirte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das gesuchte Bromür aus. Ich destillirte übrigens das ganze Bromprodukt im Wasserdampfstrom. Es ging Styrolbromür über, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 73° (den Erstarrungspunkt 58°) zeigte. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8Br_2$
C	36.01	36.36
H	3.52	3.03.

Neben Styrolbromür destillirte ein gelbes, bromhaltiges Oel, aus dem in der Kältemischung noch viel Bromstyrol abgeschieden werden konnte. In der Retorte blieb ein dunkelgefärbtes Oel, das in der Kältemischung erstarrte, aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde. Mit Untersuchung dieser beiden Oele war ich eben beschäftigt, als die Notiz von Krakau erschien; ich werde dieselbe nicht weiter verfolgen.

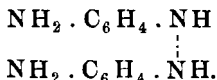
München, Erlenmeyer's Laboratorium.

### 375. E. Bucknøy: Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroparatoluidine in alkoholischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXVII; eingegangen am 7. Juli.)

Das Interesse, welches sich an die Kenntniss der Amidoazoverbindungen knüpft, hat sich erheblich gesteigert, seitdem man in neuester Zeit die Isomerieverhältnisse dieser Körper kennen gelernt hat. Eine gewisse Anzahl dieser Verbindungen hat man bekanntlich durch Einwirkung von Aminen auf Diazokörper erhalten. Dagegen hat man sich bisher vergeblich bemüht, auf dem für die Bildung der Azoverbindungen gegebenen Wege, nämlich durch Reduction der entsprechenden Nitro-

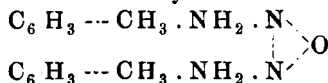
basen, zu diesen Substanzen zu gelangen. Die einzigen nach dieser Richtung unternommenen Versuche sind von Haarhaus<sup>1)</sup> angestellt worden. Derselbe versuchte, analog der von Mitscherlich entdeckten und von Werigo weiter studirten Bildung des Azobenzols aus Nitrobenzol, ein Diamidoazobenzol durch Reduction des Nitranilins (Paranitranilin Schmpkt. 146°) mit Hülfe von Natriumamalgam zu gewinnen, gelangte indess zu dem Resultat, dass hierbei die Reduction sogleich weiter geht, indem ein Diamidohydrazobenzol, das sogenannte Hydrazoanilin, gebildet wird:



Angesichts der Versuche von Haarhaus schien mir der Gedanke nicht ungerechtfertigt zu sein, dass man von einer anderen Nitrobase ausgehend, unter modificirten Bedingungen, die Reduction im Stadium der Amidoazoverbindung würde festhalten können. Meine in diesem Sinne mit dem Nitroparatoluidin angestellten Versuche haben in der That zu dem gewünschten Resultat geführt.

Das den Ausgangspunkt der Versuche bildende Nitroparatoluidin wurde nach Cahours' Vorschrift durch Reduction des gewöhnlichen, bei 71° schmelzenden Dinitrotoluols mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt. Es wird in grossen flachen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 77.5° liegt. Wenn man eine schwach alkoholische Lösung des Nitrotoluidins der Einwirkung des Natriumamalgams aussetzt, so wird es direct zu Toluylendiamin reducirt. Dagegen ergab folgendes Verfahren das gewünschte Resultat:

**Azoxytoluidin.** Eine concentrirte Lösung des Nitrotoluidins in absolutem Alkohol wurde allmählich mit ganz kleinen Stücken Natriumamalgam versetzt, so dass die Reduction von 50 g Substanz etwa 1½—2 Tage in Anspruch nahm. Nach längerem Stehen erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicken Brei, indem sich eine gelbe Substanz ausschied, die wesentlich aus Azoxytoluidin



bestand. Nach dem Entfernen der Flüssigkeit wurde die Masse aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und dadurch in kleinen gelben Nadeln erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Theorie		Versuch
C <sub>14</sub>	168	65.62 pCt.	65.85 pCt.
H <sub>16</sub>	16	6.25 -	6.42 -
N <sub>4</sub>	56	21.87 -	22.00 -
O	16	6.26 -	—
	256	100.00 pCt.	

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 162.

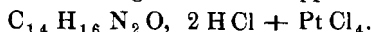
Es entsprechen diese Zahlen den von Azoxytoluidin verlangten Werthen.

Das Azoxytoluidin ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol; es schmilzt bei 148°. Mit concentrirter Salzsäure vereinigt die Base sich direct zu einem in Wasser schwer löslichen, gelbbraunen Chlorid von der Zusammensetzung



welches man durch Waschen mit wenig Wasser leicht rein erhalten kann.

Eine Chlorbestimmung ergab 21.73 pCt. Die Theorie verlangt 21.58 pCt. Durch Fällen einer wässrigen Lösung des Chlorids mit Platinchlorid erhält man ein gelbes Platindoppelsalz von der Formel:



Die Analyse desselben ergab:

	Theorie	Versuch	
		I	II
Pt	29.53 pCt.	29.63	29.70 pCt.
C	25.13 -	25.61	25.47 -
H	2.69 -	2.89	2.87 -

#### Reduction des Azoxytoluidins.

Wenn man eine Lösung des Azoxytoluidins in absolutem Alkohol von Neuem mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit behandelt, so wird es weiter reducirt zu einem Gemisch von Azotoluidin und Hydrazotoluidin, welche Körper man leicht von einander trennen kann. Die letztere Verbindung scheidet sich nämlich aus einer heissen Lösung in absolutem Alkohol beim Erkalten in Form weisser Krystalle ab, während die erstere gelöst bleibt und der Lösung eine rothe Farbe ertheilt.

Azotoluidin. Diese Substanz kann man leicht krystallisirt erhalten, wenn man die abfiltrirte alkoholische Lösung in heisses Wasser giesst und erkalten lässt.

Die Analyse führte zu der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$ .

	Theorie	Versuch	
		I	II
$\text{C}_{14}$	168 70.00 pCt.	70.21	69.87 pCt.
$\text{H}_{16}$	16 6.67 -	6.85	7.21 -
$\text{N}_4$	56 23.33 -	—	— -
	<hr/> 240 100.00 pCt.		

Das Azotoluidin bildet rothe Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 159°.

Hydrazotoluidin. Zur Reinigung des erwähnten unlöslichen, weissen Körpers wurde derselbe mit Alkohol ausgekocht. Die abfil-

trirte, gelblich gefärbte Lösung röthete sich an der Luft und liess beim Erkalten eine kleine Menge des weissen Körpers ausfallen. Nach Zusatz von heissem Wasser schieden sich beim Abkühlen erhebliche Mengen von rothem Azotoluidin aus.

Die durch Auskochen mit Alkohol gereinigte weisse Verbindung erwies sich durch die Analyse als Hydrazotoluidin  $C_{14}H_{18}N_4$ .

	Theorie		Versuch	
	I	II	I	II
$C_{14}$	168	69.42 pCt.	68.64	68.62 pCt.
$H_{18}$	18	7.44 -	7.72	7.67 -
$N_4$	56	23.14 -	—	— -
	242	100.00 pCt.		

Das Hydrazotoluidin bildet kleine, farblose, rhombische Tafeln, die in Wasser, Aether und kaltem Alkohol so gut wie unlöslich und schwer löslich in heissem Alkohol sind. Es schmilzt bei  $180^{\circ}$  zu einem dunkelrothen Oele. Kaltem Alkohol und Wasser gegenüber erweist es sich ziemlich beständig; beim Erhitzen seiner Lösung in einer offenen Schale oxydirt es sich dagegen rasch zu Azotoluidin.

#### Reduction des Azotoluidins.

Eine mässig concentrirte Lösung des Azotoluidins wird durch Natriumamalgam vollständig in Hydrazotoluidin verwandelt. Die rothe Lösung verliert ihre Farbe, gleichzeitig scheidet sich das Reductionsproduct in weissen Krystallen ab.

Eine concentrirte Lösung des Azotoluidins wird ebenfalls reducirt, nur dauert die Einwirkung in diesem Falle viel länger.

Wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, ist es mir demnach gelungen, die dem Nitroparatoluidin entsprechenden Azoverbindungen darzustellen.

Die Beziehungen der dabei erhaltenen Substanzen zu den am besten bekannten Repräsentanten der Azoverbindungen treten in der folgenden Zusammenstellung hervor:

Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$	Nitrotoluidin	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NO_2$
Azoxybenzol	$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} O$	Azoxytoluidin	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot N \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} O$
Azobenzol	$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} N$	Azotoluidin	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot N \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} N$
Hydrazobenzol	$C_6H_5 \cdot NH \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} NH$	Hydrazotoluidin	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NH \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} NH$