

sein. Da sich auf diese Weise unsere Arbeitsgebiete getroffen hatten, so vereinigten wir uns zur gemeinsamen Fortführung unserer Arbeit und zur Sichtung des in grosser Fülle vorliegenden Materials.

Die Resultate dieser Arbeit hoffen wir der Gesellschaft in Bälde vorlegen zu können.

Da wir der Ansicht sind, dass theoretische Betrachtungen ohne das zugehörige thatsächliche und analytische Beweismaterial kein Interesse für unsere Fachgenossen haben können, so verschieben wir dieselben, so nahe sie auch liegen mögen, bis zu der Zeit, wo wir mit der begonnenen Arbeit zum Abschluss gelangt sein werden; und bitten unsere Fachgenossen, uns bis dahin das von uns erschlossene Arbeitsgebiet ungestört überlassen zu wollen.

Aus dem gleichen Grunde unterlassen wir eine Discussion der Mittheilungen, welche Hr. Möhlau über den gleichen Gegenstand in diesen Berichten zu veröffentlichen für gut befunden hat.

Mannheim, im December 1883.

14. Emilio Nölting und Otto N. Witt: Ueber Orthoamidoazoverbindungen¹⁾.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner)

Es ist bisher stets angenommen worden, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Phenole nur dann Amido- oder Oxyazokörper entstehen könnten, wenn für den Eintritt der Azogruppe das Amin oder Phenol die Parastellung noch unbesetzt enthielte; es ist auch gar keinem Zweifel unterworfen, dass in der That die Azogruppe einen gewissen Widerwillen vor allzu enger Zusammenstellung mit den genannten bestimmenden Seitenketten besitzt. Es erschien uns indessen von Interesse, zu untersuchen, ob in der That dieser Widerwille ein so unübersteigliches Hinderniss bildet, wiewohl man anzunehmen pflegte. Unsere Versuche haben bewiesen, dass es, wenn auch weniger leicht, gelingt, Amidoazokörper zu erhalten, in denen die beiden feindlichen Gruppen in nächster Nähe, d. h. in der Orthostellung, beisammen stehen.

In der Naphtalinreihe erschien die Richtigkeit der genannten Annahme schon lange zweifelhaft. Die vielen schönen und wohlbekannteren Azoderivate des β -Naphtols müssen nach den Mittheilungen von Liebermann und Jacobson²⁾ als Orthoverbindungen aufgefasst

¹⁾ Diese Berichte V, 475.

²⁾ Diese Berichte X, 662.

werden. Immerhin aber werden beim Naphtalin die Verhältnisse durch den zweiten Benzolring in einer Weise complicirt, welche eine Klarstellung der Frage zunächst bei den Benzolderivaten sehr wünschenswerth machte.

Wir wählten zu unseren Versuchen das Paratoluidin als einfachsten Vertreter der Amine mit besetztem Parapunkt. Vom Paratoluidin gaben Hofmann und Geyger¹⁾ auf Grund eigener, sowie von Hrn. Martius angestellter Versuche, sowie früher auch Nietzki²⁾ an, dass alle Versuche zur Darstellung eines Amidoazokörpers aus demselben erfolglos geblieben seien. Alle diese Forscher haben gefunden, dass aus Paratoluidin nur der Diazoamidokörper sich bilde, und Nietzki fügt hinzu, dass im Gegensatz zu Paratoluidin aus Orthotoluidin direkt ein Amidoazotoluol entstehe, ohne dass eine Diazoamidoverbindung als fassbares Zwischenproduct auftrete. Beide Angaben bedürfen der Richtigstellung. Nach unseren Beobachtungen bildet Orthotoluidin, wenn dasselbe absolut rein ist, eine gut kristallisirende, blassgelbe Diazoamidoverbindung, welche sich bei Abwesenheit von überschüssigem Orthotoluidin und namentlich von Salzen desselben aufbewahren lässt. Dagegen haben wir aus gewöhnlichem Orthotoluidin diesen Körper nie erhalten können, da sich bei diesem die Umlagerung momentan einstellt.

Die Misserfolge mit Paratoluidin beruhen lediglich auf der Anwendung von Alkohol als Medium für die Umlagerung des Diazoamidokörpers, ein Verfahren, welches auch für die Umlagerung von Diazoamidobenzol nur prekäre Resultate liefert. Die letztere vollzieht sich nach Beobachtungen, die der Eine von uns vor nunmehr sieben Jahren anstellte, theoretisch glatt, wenn Anilin als Lösungsmittel angewandt wird. Auf dieser Thatsache fussend, nahmen wir die Umlagerung von Diazoamidoparatoluol in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vor und erhielten so ohne jede Schwierigkeit den gesuchten Amidoazokörper.

Das in bekannter Weise bereitete Diazoamidoparatoluol wurde in die 5—6fache Menge Paratoluidin, welches vorher auf dem Wasserbade geschmolzen worden war, eingetragen. Alsdann setzten wir auf je ein Molekül der Diazoamidoverbindung ein Molekül trocknes Paratoluidinchlorhydrat hinzu und erwärmten die Mischung während 10 bis 12 Stunden bei 65° C. auf dem Wasserbade. Die Umlagerung voll-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1310; XIV, 1791 und Annalen CCXI, 36.

²⁾ Obige Arbeit wurde vor mehr als anderthalb Jahren begonnen und vollendet. Die erhaltenen Resultate wurden am 9. Mai 1882 für Frankreich patentirt. Ein deutsches Patent wurde vom kaiserl. Patentamt in allen Instanzen verweigert. Unser Freund R. Nietzki gelangte, unabhängig von uns, zu identischen Resultaten.

zieht sich rasch und sicher. Nach Beendigung derselben versetzten wir mit der zur Neutralisation der vorhandenen Salzsäure eben ausreichenden Menge Natronlauge, trennten von der Salzlauge und trieben alsdann den grössten Theil des Toluidins mit Wasserdampf ab. Der Rückstand erstarrte krystallinisch. Er besteht aus dem neuen Amidoazoparatoluol, welches durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Zur Erzielung eines recht schön krystallisirten Präparates empfiehlt sich eine Krystallisation aus Essigäther, in welchem das neue Produkt in der Wärme sehr löslich ist.

So erhalten, bildet das Amidoazoparatoluol prächtig orangerothe Nadeln von grossem Glanze. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Essigäther und den übrigen Lösungsmitteln, sehr leicht in Benzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 118.5. Die Analyse bestätigt die erwartete Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_3$.

| Berechnet | | Gefunden | | |
|-----------|-------|----------|-------|------------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 74.66 | 74.80 | — | 74.75 pCt. |
| H | 6.67 | 6.75 | — | 6.84 » |
| N | 18.67 | — | 18.93 | — » |
| 100.00. | | | | |

Eine sehr charakteristische Verschiedenheit von allen bisher bekannten Amidoazokörpern zeigt das Amidoazoparatoluol in seinen Salzen. Denn während alle bisher bekannten Angehörigen dieser Körpergruppe rothe bis violette Salze bilden, sind die Salze unseres neuen Repräsentanten derselben in festem Zustande blass gelb, in Lösung aber grün. Dieser Umstand ermöglicht eine rasche und sehr genaue Prüfung auf die Reinheit des Amidoazoparatoluols. Die geringste Verunreinigung nämlich mit einem anderen, rothe Salze bildenden Amidoazokörper stört die charakteristische grüne Färbung beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Diese unerwartete Färbung der Salze ist es wohl auch gewesen, was alle früheren Forscher auf dem gleichen Gebiete veranlasst hat, das Amidoazoderivat des Paratoluidins so lange zu übersehen.

Abgesehen von dieser Färbung zeigen die Salze des Amidoazoparatoluols ganz das Verhalten dieser Körperklasse. Das Chlorhydrat krystallisirt in feinen, weisslichgelben Nadeln aus der mit Salzsäure versetzten, grünen Lösung der freien Base in Alkohol; auch kann es durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung der Base erhalten werden. Zwei Präparate verschiedener Darstellung ergaben bei der Analyse die nachfolgenden Zahlen:

| Berechnet | | Gefunden | |
|-----------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| HCl | 13.96 | 13.63 | 14.10 pCt. |

Erwärmt man Amidoazoparatoluol mit Essigsäureanhydrid, so löst sich dasselbe zunächst, bald aber erstarrt die Masse zu einem Kuchen des Acetylderivates. Aus Alkohol unter Zusatz von Eisessig krystallisirt, bildet dasselbe gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Wir haben eine Stickstoffbestimmung dieses Körpers ausgeführt.

| | | |
|--|-------------------------------|-----------------------|
| $ \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{ --- N} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} $ | Berechnet für N 15.73 | Gefunden 16.2 pCt. |
|--|-------------------------------|-----------------------|

Das Benzoylderivat krystallisirt aus Alkohol in schönen, orange-gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 135°.

Durch rauchende Schwefelsäure wird das Amidoazoparatoluol gelöst und rasch in Sulfosäuren verwandelt. Zur näheren Untersuchung derselben stellten wir das Baryumsalz in folgender Weise dar.

Salzsaures Amidoazoparatoluol wurde langsam in die fünffache Menge rauchender Schwefelsäure von 26 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden erwärmt. Das erkaltete Gemisch wurde mit wenig Wasser verdünnt, wobei sich eine grüne Lösung bildete, aus der sich grauweiße Krystallnadeln der freien Sulfosäure abschieden. Durch Behandeln derselben mit kohlen-saurem Baryt erhielten wir das Baryumsalz in Form eines braun-rothen krystallinischen Pulvers, welches bei 110° 11.26 pCt. Wasser verlor. Das Baryumsalz einer Disulfosäure mit 4 Molekülen Wasser hätte 12.2 pCt. Wasser verlieren müssen. Dagegen geht aus der Baryumbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz die Zusammensetzung derselben hervor.

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Ber. für das Ba-Salz der Disulfosäure | Gefunden |
| Ba 26.31 | 26.48 pCt. |

Die beschriebene Disulfosäure ist ein gelber Farbstoff von etwas rötherer Nuance als das als Echtgelb im Handel befindliche Gemisch der Sulfosäuren des Amidoazobenzols. Durch salpetrige Säure werden sowohl das Amidoazoparatoluol, als auch seine Disulfosäure leicht diazotirt; die entstandenen Diazoverbindungen geben bei ihrer Einwirkung auf β -Naphтол und dessen Sulfosäuren rothe Farbstoffe.

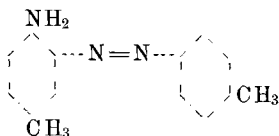
Die interessanteste Umsetzung erleidet unser neuer Amidoazokörper durch reducirende Agentien. Er wird durch dieselben glatt in Paratoluidin und Orthotoluyldiamin übergeführt. Es ist dies das erste Beispiel eines Amidoazokörpers der Benzolreihe, welcher bei der Reduktion ein Orthodiamin liefert. Behandelt man die durch Reduktion erhaltene farblose Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv violette Färbung. Es ist indess nicht möglich, selbst bei Anwendung von sehr viel Eisenchlorid die geringste Spur eines Chinons zu erhalten. Ebenso wenig gelingt es selbst nach Zusatz von Anilin-

chlorhydrat, durch Oxydation mit Kaliumbichromat, Saffranin zu erhalten. Es kann also unmöglich ein Paradiamin in dem Reduktionsprodukte vorhanden sein, auch Metadiamine liessen sich nicht darin auffinden. Dagegen lässt sich aus dem zur Trockne gebrachten Basengemisch durch Essigsäureanhydrid die so charakteristische Aethenylbase des Orthotoluyldiamins darstellen. Zu diesem Zwecke wird das entzimte Reduktionsgemisch im Schwefelwasserstoffstrome zur Trockne verdampft, mit geschmolzenem essigsäurem Natrium gemischt und mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhitzt. Aus dem gewaschenen Reaktionsprodukt zieht sehr verdünnte Salzsäure die Aethenylbase aus, während Acetparatoluid (Fp. 147°) ungelöst zurückbleibt. Es ist uns zwar nicht gelungen, diese Base von genau dem angegebenen Schmelzpunkte (203° Hobrecker, 198—199° Ladenburg) zu erhalten — unser Präparat schmolz selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 195° —, wir haben indessen durch Vergleichung unseres Produktes mit einem aus Orthonitroparacetoluid (Fp. 93°) dargestellten, sowie durch eine Stickstoffbestimmung in unserem Präparate die Identität desselben mit der von Hobrecker¹⁾ entdeckten Aethenylbase ausser allem Zweifel gestellt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 19.178 | 19.17 pCt. |

Den Siedepunkt der Aethenylbase fanden wir bei 350° C.

Auf Grund dieser Spaltung bei der Reduktion ergibt sich mit Gewissheit die schon aus der Bildungsweise wahrscheinliche Constitution unsres neuen Amidoazotoluols



Es geht daraus hervor, dass die Diazogruppe --N=N-- bei ihrem Eintritt in den Benzolkern, ebenso wie alle anderen, zwar eine bestimmte Stellung (die Parastellung zur vorhandenen Amidogruppe) bevorzugt, immerhin aber befähigt ist, auch andere Stellungen einzunehmen, wenn sie die bevorzugte Stellung besetzt findet.

Wir haben uns überzeugt, dass dies nicht bloß beim Paratoluidin vereinzelt stattfindet; auch andere, bisher für nicht in diesem Sinne reaktionsfähig gehaltene Körper, wie z. B. Paradiatolylamin u. s. w., sind im Stande, sich mit Diazoverbindungen zu Azokörpern zu vereinigen.

Zum Schlusse sei noch einiger complicirteren Umsetzungen des Amidoazoparatoluols gedacht.

¹⁾ Diese Berichte V, 920.

Der eine von uns (W.) hat kürzlich in Gemeinschaft mit Thomas¹⁾ nachgewiesen, dass der bei vielen Reaktionen auftretende²⁾, insbesondere aber durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf salzsaures Anilin entstehende Körper $C_{36}H_{29}N_5$ identisch ist mit dem von Kimich³⁾ durch Einwirkung essigsäuren Anilins auf Nitrosophenol in unreinem Zustande erhaltenen, angeblich sauerstoffhaltigen Azophenin.

Ein ganz ähnlicher Körper entsteht durch andauerndes Erwärmen von Amidoazoparatoluol mit salzsaurem Paratoluidin in Paratoluidinlösung auf 90—100°. Er findet sich daher auch stets in rohem Amidoazoparatoluol, wenn dasselbe bei seiner Bereitung zu lange oder zu hoch erhitzt wurde. Dieser Körper krystallisirt aus Anilin oder Paratoluidin in granatrothen, flachen Nadeln, welche bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen und mit rothvioletter Farbe in concentrirter Schwefelsäure sich lösen. In Alkohol und Aether ist das Azophenin des Paratoluidins ganz unlöslich. Seine Analyse beweist, dass sich dasselbe aus sechs Tolygruppen in ganz ähnlicher Weise aufbaut, wie das Azophenin aus sechs Phenylgruppen.

| Berechnet für $C_{42}H_{41}N_5$ | Gefunden | | |
|------------------------------------|----------|-------|------------|
| | I. | II. | III. |
| C 81.95 | 81.83 | 81.42 | 81.80 pCt. |
| H 6.69 | 6.99 | 6.31 | 6.36 » |
| N 11.38 | — | — | — » |
| 100.00. | | | |

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper in naher Beziehung steht zu dem Produkte, welches Barsilowski durch direkte Oxydation des Paratoluidins erhalten hat⁴⁾.

Mit den Salzen primärer Basen setzt sich das Amidoazoparatoluol zu Farbstoffen der Indulinreihe um; das Studium dieser, sowie anderer Reaktionen des Amidoazoparatoluols möchten wir uns vorbehalten.

Mülhausen und Mannheim, im December 1883.

1) Journ. Chem. Soc. 1883, p. 115.

2) Witt, diese Berichte X, 1311.

3) Kimich, diese Berichte VIII, 1028.

4) Ann. Chem. Pharm. 207, 105.