

## 124. G. Schultz: Ueber die molekulare Umlagerung von Hydrazoverbindungen.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Zur Ergänzung der vor einiger Zeit von mir gemachten Angaben <sup>1)</sup> über die Ueberführung von Azoverbindungen, resp. Hydrazoverbindungen, durch molekulare Umlagerung in Diphenylbasen lasse ich hiermit ausführlichere Mittheilungen folgen.

### Verhalten des Acetylamidoazobenzols gegen Reduktionsmittel.

Während das Amidoazobenzol durch Schwefelammonium leicht in Anilin und *p*-Phenylendiamin gespalten wird, gelingt es, aus dem Acetylamidoazobenzol eine Hydrazoverbindung darzustellen.

Das Acetylamidoazobenzol:  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$ , wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidoazobenzol, das sich unter starker Erwärmung darin auflöst, dargestellt. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt als eine gelbe, seidenglänzende, strahlige Masse ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $141^\circ$ .

0.2591 g Substanz gaben 0.6638  $CO_2$  und 0.1284  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
C	70.29	70.20 pCt.
H	5.43	5.53 »

Leitet man in die alkoholische und mit Ammoniak versetzte Lösung von Acetylamidoazobenzol Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, so wird die gelbe Lösung vollständig entfärbt und man erhält auf Zusatz von Wasser eine weisse, krystallinische Masse, die, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schwach gelblich gefärbte, glänzende Blättchen darstellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $146^\circ$ , wobei gleichzeitig die Substanz sich zersetzt.

Analyse und chemisches Verhalten des Körpers lassen ihn als eine Hydrazoverbindung erkennen.

0.2067 g Substanz gaben 0.5298  $CO_2$  und 0.1195  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
C	69.71	69.85 pCt.
H	6.22	6.43 »

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht löslich; sie giebt beim Stehen ihrer Lösung an der Luft die beiden Wasserstoffatome ab und verwandelt sich allmählich in die Azoverbindung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1539.

Concentrirte Salzsäure erzeugt einen blauen Körper.

Durch Zinnchlorür wird die Verbindung, unter Verlust des Essigsäurerestes, wie Amidoazobenzol zersetzt, indem sich Anilin und *p*-Phenylendiamin bilden.

#### Base aus *p*-Dichlorazobenzol.

Wird das *p*-Dichlorazoxybenzol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so geht dasselbe zum grössten Theil in *p*-Dichlorazobenzol über. Daneben entstehen nur Spuren eines gechlorten Oxyazobenzols. Das *p*-Dichlorazobenzol nimmt, mit Zinnchlorür in der Kälte behandelt, Wasserstoff auf und lagert sich in eine Diphenylbase um.

Zu dieser Umwandlung wird die Verbindung unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit Alkohol und Zinnchlorür übergossen. Nach mehrtägigem Stehen geht der sonst in Alkohol schwer lösliche Körper in Lösung. Eine herausgenommene Probe giebt auf Zusatz von Wasser keinen Niederschlag.

Man fällt das Zinn mit Natronlauge, wobei zugleich die entstandene und in Alkohol sehr leicht lösliche Base in Freiheit gesetzt wird, filtrirt vom Niederschlag ab, dampft das Filtrat, welches den basischen Körper in Lösung hält, ein und nimmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure auf.

Dadurch wird die Base gelöst und von Verunreinigungen, die aus schwarzen Harzen bestehen, getrennt. Auf Zusatz von Ammoniak wird die Base in Form schmutzig grüner Flocken gefällt. Man behandelt abermals mit Schwefelsäure und erhält das schwefelsaure Salz, das sich aus der rothgefärbten Lösung in Blättchen abscheidet. Der rothe Farbstoff, der den Krystallen anhaftet, wird durch heissen Alkohol, in welchem das Salz unlöslich ist, gewaschen. In reinem Wasser ist es sehr schwer, in saurem dagegen etwas leichter löslich.

0.2248 g des getrockneten Salzes gaben 0.0961 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet	Gefunden
SO <sub>3</sub>	14.63	14.59 pCt.

Die Base fällt aus den Lösungen des reinen Salzes in Form eines flockigen, schwach violett gefärbten Niederschlages aus und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, dem Benzidin ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 60°.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Base mit violetter Farbe löslich, mit Eisenchlorid entsteht eine blutrothe, mit Chlorkalk eine gelbe Färbung.

#### Base aus *m*-Dichlorazobenzol.

Während *p*-Dichlorazoxybenzol beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure neben viel Azoverbindung nur Spuren eines Oxyazokörpers liefert, findet bei *m*-Dichlorazoxybenzol gerade das Entgegen-

gesetzte statt, indem hier neben verschwindend wenig *m*-Dichlorazobenzol fast ausschliesslich ein brauner Azofarbstoff, *m*-Dichloroxyazobenzol, entsteht.

*m*-Dichlorazobenzol geht beim Behandeln mit Zinnchlorür schon in der Kälte glatt in das Dichlordiamidodiphenyl vom Schmelzpunkt 163° über. Laubenheimer<sup>1)</sup> erhielt diese Base aus der Hydrazoverbindung beim Kochen mit Salzsäure.

Metadichloroxyazobenzol, das in Natronlauge sehr leicht löslich ist, stellt als Rohprodukt einen schmutzigbraunen Niederschlag dar. Dieser, mit Barytwasser behandelt, löst sich darin unter Zurücklassung von Verunreinigungen auf. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, aufgeköcht und der entstandene Niederschlag auf dem Filter gesammelt. Die Verbindung wird sodann in heissem Alkohol gelöst und die Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis die anfangs entstehende Trübung nicht mehr verschwindet. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation wird der Körper gereinigt, der aus Alkohol in braunen Blättchen vom Schmelzpunkt 114—115° krystallisirt. Er besitzt die Zusammensetzung  $C_{12}H_8N_2Cl_2O$ .

0.2664 g Substanz gaben 0.527  $CO_2$  und 0.0676  $H_2O$ .

0.3041 g Substanz gaben 0.3214  $AgCl$ .

	Berechnet	Gefunden
C	53.93	54.05 pCt.
H	2.99	2.81 »
Cl	26.59	26.14 »

#### Base aus *p*-Dibromazobenzol.

Das *p*-Dibromazobenzol:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} [4] Br \\ [1] N \end{array} \right\} \begin{array}{c} Br [4] \\ = N [1] \end{array} \left\} C_6H_4$ , wird am einfachsten durch Erwärmen von *p*-Bromnitrobenzol mit Zinkstaub und Alkali in alkoholischer Lösung dargestellt.

Man erhält es so neben etwas Dibromazoxybenzol und Dibromhydrazobenzol, von denen es sich leicht durch Krystallisation aus Alkohol trennen lässt, in gelbbraunen bis goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 205°.

Das *p*-Dibromazobenzol geht, wenn man es mit Alkohol, Zinnchlorür und Schwefelsäure übergiesst und mehrere Tage stehen lässt, in ein Dibromdiamidodiphenyl über. Daneben bilden sich beträchtliche Mengen von *p*-Bromanilin. Die beiden Basen lassen sich durch Wasserdampf trennen. Das so erhaltene Dibromdiamidodiphenyl,  $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ , krystallisirt aus Alkohol in schwach röthlichen kleinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1623.

Schuppen vom Schmelzpunkt 108° (corr.). In absolutem Alkohol ist es leicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren.

I. 0.2880 g Substanz gaben 0.0776 g H<sub>2</sub>O und 0.4534 g CO<sub>2</sub>.

II. 0.2494 g Substanz gaben 0.0711 g H<sub>2</sub>O und 0.3890 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	42.93	42.53	42.11 pCt.
H	2.99	3.17	2.92 »

Lässt man auf die so erhaltene Base salpetrige Säure in Gegenwart von Alkohol einwirken, so entsteht der Hauptsache nach nicht, wie man erwarten könnte, ein Dibromdiphenyl, sondern eine Azimidoverbindung, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Dieser Körper ist in Alkohol schwer löslich, leichter in kaltem Eisessig, sehr leicht in heissem. Aus letzterem krystallisirt er in glänzenden braunvioletten Nadeln, die bei 206° schmelzen und bei sehr vorsichtigem Erhitzen bei höherer Temperatur sublimiren. Erhitzt man schneller, so verpufft der Körper plötzlich unter Abscheidung von viel Kohle.

I. 0.3035 g Substanz gaben 0.0556 g H<sub>2</sub>O und 0.4569 g CO<sub>2</sub>.

II. 0.2638 g Substanz gaben 0.0477 g H<sub>2</sub>O und 0.3973 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	41.06	41.07	40.79 pCt.
H	2.03	2.01	1.98 »

#### Base aus Benzol-azo-*p*-toluol.

Das Benzol-azo-*p*-toluol: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} [4] \text{CH}_3 \\ [1] \text{N} = \text{N} \end{array} \right\}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entsteht, wenn man in dem Amidobenzol-azo-*p*-toluol (aus *p*-Diazotoluol und Anilin) die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Zu diesem Zweck wurde das Amidobenzol-azo-*p*-toluol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} [4] \text{CH}_3 \text{NH}_2 \\ [1] \text{N} = \text{N} \end{array} \right\}$  C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, in Alkohol gelöst und allmählich in eine Lösung von salpetriger Säure in Alkohol gegeben. Die Masse färbt sich intensiv roth, zugleich findet langsame Stickstoffentwicklung statt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wird langsam erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand nach Versetzen mit Wasser und Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende rothe Oel erstarrt theilweise. Durch Absaugen und Umkrystallisiren erhält man orangerothe Blättchen vom Schmelzpunkt 63° (corr.), die in Alkohol sehr löslich sind.

0.1909 g Substanz gaben 0.1070 g H<sub>2</sub>O und 0.5570 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden	Berechnet
C	79.57	79.59 pCt.
H	6.23	6.12 »

Bei der Behandlung des Benzolazotoluols mit Zinnchlorür und Schwefelsäure entstanden neben einem bei  $116^{\circ}$  schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Körper viel Anilin und *p*-Toluidin. Daneben wurden kleine Mengen einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Base beobachtet, die nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

#### Tolidin aus *o*-Azotoluol.

Das aus *o*-Nitrotoluol, Zinkstaub und Natronlauge dargestellte *o*-Azotoluol krystallisirt aus Alkohol oder Aether in dunkelrothen, gut ausgebildeten Krystallen, die bei  $55^{\circ}$  schmelzen.

0.2579 g Substanz gaben 0.7579  $\text{CO}_2$  und 0.1511  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.14 pCt.
H	6.66	6.67 »

Hr. Dr. Fock hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen, und theilte mir darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.2254 : 1 : 1.7077$$

$$\beta = 78^{\circ} 56'.$$

Beobachtete Formen:  $oP(001)$ ,  $4P\infty(\bar{4}01)$ ,

$-P(111)$ ,  $+P(\bar{1}11)$ .

Dunkelrothbraun gefärbte Krystalle, tafelförmig nach der Basis.

Das daraus erhaltene *o*-Hydrazotoluol schmolz bei  $146^{\circ}$ .

0.2768 g Substanz gaben 0.8026  $\text{CO}_2$  und 0.1894  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	79.24	79.15 pCt.
H	7.54	7.91 »

Das Tolidin kann entweder nach Petrieff durch Erwärmen des *o*-Hydrazotoluols mit Salzsäure oder direkt aus dem *o*-Azotoluol durch Erwärmen mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung dargestellt werden.

0.2328 g Substanz gaben 0.6737  $\text{CO}_2$  und 0.1619  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	79.24	78.90 pCt.
H	7.54	7.68 »

Die Base scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze auf Zusatz von Alkali in Form perlmutterglänzender Blättchen, die den Schmelzpunkt  $112^{\circ}$  haben, ab. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Diese Angaben stimmen mit denen Petrieff's überein.

Aus 100 g *o*-Nitrotoluol erhält man etwa 35 g schwefelsaures *o*-Tolidin. Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, noch schwerer in Alkohol. Das salzsaure Salz krystallisirt in röthlichen Blättchen, die, wenn rein, in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die Acetylverbindung ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig. Sie schmilzt bei 306° (corr. 315°) und sublimirt bei höherer Temperatur.

Wenn man nach der Einwirkung von Zinnchlorür auf Orthoazotoluol den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Wasser versetzt, so scheidet sich auf der Oberfläche ein braunes Oel ab. Dieses geht mit Wasserdampf leicht über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen gelblich gefärbten Masse, die beim Krystallisiren aus verdünntem Alkohol feine lange, bei 59° schmelzende Nadeln liefert. Diese Substanz enthält Stickstoff und ist vielleicht eine Art Carbazol.

Bei der Behandlung des Tolidins in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure entsteht der Hauptsache nach ein gelber, stickstoffhaltiger, in Alkohol schwer löslicher Körper, der aus Eisessig in goldgelben, bei 287° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

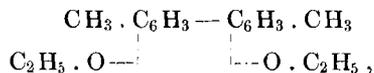
In den alkoholischen Mutterlaugen finden sich eine stickstofffreie, sauerstoffhaltige Verbindung und ein Kohlenwasserstoff. Die erstere ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in schillernden, weissen Blättchen, die bei 156° schmelzen.

I. 0.1731 g Substanz gaben 0.1241 g H<sub>2</sub>O und 0.5039 g CO<sub>2</sub>.

II. 0.1027 g Substanz gaben 0.0743 g H<sub>2</sub>O und 0.3007 g CO<sub>2</sub>.

Gefunden		
C	79.39	79.85 pCt.
H	7.97	8.04 »

Die Analysen stimmen gut auf die Formel:



indem sich hieraus folgende Zahlen berechnen: 80 pCt. Kohlenstoff und 8.15 pCt. Wasserstoff. Die Bildung dieses Diäthyl-ditolyläthers ist der des Phenyläthers aus schwefelsaurem Diazobenzol und Phenol analog.

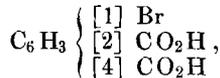
Der oben erwähnte Kohlenwasserstoff ist ein hellgelbes, bei 280—281° siedendes Oel. Er ist offenbar ein Ditolyl. Bei der Oxydation desselben mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht Isophtalsäure:

0.1491 g Substanz gaben 0.3152 CO<sub>2</sub> und 0.0520 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83	57.65 pCt.
H	3.61	3.86 »

Bei vorsichtiger Oxydation des Kohlenwasserstoffs, nämlich in Eisessig mit einer berechneten Menge Chromsäure, entsteht eine bei 193° schmelzende Säure. Dieselbe ist wahrscheinlich eine Diphenyldicarbonsäure, wenigstens wurden durch Analyse des in Wasser schwer löslichen Barytsalzes Zahlen gefunden, die für diese Annahme sprechen.

Die Bildung von Isophthalsäure durch die Oxydation des Ditolyls spricht dafür, dass bei der Umlagerung des *o*-Hydrazotoluols in das Tolidin die beiden Amidogruppen des letzteren, wie bei dem Benzidin, die Parastellung zu der Verknüpfungsstelle der beiden Benzolreste einnehmen. Dieses wird auch noch durch folgenden Versuch bestätigt. Stellt man aus dem Tolidin aus *o*-Nitrotoluol das Perbromid dar und kocht das letztere mit Alkohol, so entsteht neben dem oben erwähnten, bei 156° schmelzenden Ditolyldiäthyläther ein Bromid, das durch Oxydation in die bei 205° schmelzende Brommetatoluylsäure,



verwandelt wird.

I. 0.1218 g lufttrockne Substanz gaben im Platintiegel getrocknet bei 170° 0.1077 g trockenes Salz, dieses beim Verkohlen mit Schwefelsäure u. s. w. 0.0438 g BaSO<sub>4</sub>.

II. 0.2198 g getrocknetes Salz gaben beim Lösen, Fällen der Säure mit Salzsäure, und des Filtrats mit Schwefelsäure 0.0892 g BaSO<sub>4</sub>.

	Gefunden	Berechnet auf [C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .COO] <sub>2</sub> Ba + 4H <sub>2</sub> O
I. H <sub>2</sub> O berechnet auf lufttrockne Substanz . . .	11.56	11.30 pCt.
I. Ba bezogen auf getrocknete Substanz . . .	23.92	24.26 »
II. . . . .	23.86	

#### Tolidin aus *o*-Toluol-azo-*m*-toluol.

Das bisher noch nicht dargestellte *o*-Toluol-azo-*m*-toluol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> }  $\begin{array}{l} [2] \text{ CH}_3 \\ [1] \text{ N} \end{array} = \text{N} = \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ [3] \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} [2] \text{ CH}_3 \\ [1] \text{ N} \end{array}} \right\} \text{C}_6\text{H}_4$ , bildet sich, wenn man in demjenigen Amidoazotoluol, welches aus *o*-Toluidin und salpetriger Säure (nach dem Verfahren von Grässler) erhalten werden kann, die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

Ueber dieses Amidoazotoluol sei bei dieser Gelegenheit noch Folgendes mitgeteilt:

Die Base krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, dunkel gefärbten Krystallen, die einen schwarzblauen Flächenschimmer zeigen und bei 100° schmelzen.

0.2535 g Substanz gaben 0.6934 CO<sub>2</sub> und 0.1627 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	74.66	74.63 pCt.
H	6.66	7.09 »

Die Krystallmessung hatte Hr. Dr. Fock gütigst übernommen:

Monosymmetrisch, hemimorph.

$$a : b : c = 1.0416 : 1 : 1.3268$$

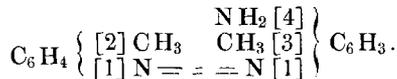
$$\beta = 89^{\circ} 47'$$

An den aus Benzol erhaltenen Krystallen wurden folgende Flächen beobachtet:

$$\infty P (110), - P \infty (101), + \frac{1}{2} P \infty (\bar{1}02).$$

Die Krystalle waren meist etwas verzerrt, die besser ausgebildeten von kurz prismatischem Habitus. Die Prismenflächen waren recht gekrümmt, so dass die angegebenen Constanten nur als angenähert gelten können.

Die Base besitzt bekanntlich die Constitution:



Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht sie in die Acetylverbindung über. Letztere wird aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt und so in Form feiner, zarter Nadeln von ziegelrother Farbe und vom Schmelzpunkt 185° erhalten.

0.2979 g Substanz gaben 0.7522 CO<sub>2</sub> und 0.1715 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	71.91	72.09 pCt.
H	6.36	6.39 »

Die Umwandlung der Amidoazoverbindung in das unsymmetrische Azotoluol geschah in folgender Weise. Je 5 g der Amidoazoverbindung wurden in einem kleinen Kolben, der bei Beginn der Reaktion durch Eis abgekühlt wurde, mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol übergossen. Die Krystalle lösten sich theilweise mit tiefrother Farbe darin auf. Der Versuch muss so geleitet werden, dass nur eine langsame, aber stetige Stickstoffentwicklung möglich ist. Nach Verlauf eines Tages war diese zu Ende; der Alkohol wurde abdestillirt, das zurückbleibende tiefroth gefärbte Oel in Wasser gegossen, welches mit etwas Natronlauge versetzt war, um etwa gebildete Phenole zu fixiren, und mit Wasserdampf destillirt. Es ging

hierbei ein rothes Oel über, das mit Aether aus dem Destillat aufgenommen wurde. Um allenfalls mit übergegangenes, unverändertes Amidoazotoluol zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure so lange geschüttelt, bis letztere keine rothe Färbung annahm, und nachher mit Wasser gewaschen. So erhält man beim Verdunsten des Aethers ein rothes, ziemlich leichtflüssiges Oel, das mit Wasserdampf nicht in demselben Grade flüchtig ist, wie *o*-Azotoluol. Es zersetzt sich bei der Destillation und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Verbindung wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und konnte so der Analyse unterworfen werden.

0.2417 g Substanz gaben 0.7099 g CO<sub>2</sub> und 0.1550 H<sub>2</sub>O.

0.2544 g Substanz gaben 31.0 ccm N bei 26° und 749 mm Ba.

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.09 pCt.
H	6.66	7.03 »
N	13.33	13.30 »

Das unsymmetrische Azotoluol geht mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung in ein Tolidin über, dessen salzsaures Salz aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Da die freie Base nicht in Krystallen erhalten werden konnte, so wurde dieses Salz analysirt.

0.2672 g Subst. gaben 0.2683 g AgCl, entsprechend 24,839 pCt. Cl.

Die Formel: C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 2HCl verlangt 24.912 pCt. Cl.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Blättchen und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Zum Zwecke der Darstellung des diesem *o-m*-Tolidin zu Grunde liegenden Ditolyls wurde die Base mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol übergossen. Die fast sofort beginnende Stickstoffentwicklung darf nicht zu heftig werden, da sonst ausserordentlich leicht ein Verharzen der ganzen Materie eintritt.

Ist die Gasentwicklung zu Ende, so wird der Alkohol abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage sammelt sich ein schwach gelblich gefärbtes Oel an. Dasselbe ist frei von Stickstoff, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und hat den Siedepunkt 270°.

Die Elementaranalyse gab Werthe, die auf die Zusammensetzung eines Ditolyls passen.

0.2006 g Substanz gaben 0.6788 CO<sub>2</sub> und 0.1440 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	92.30	92.27 pCt.
H	7.69	7.97 »

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure entsteht Isophthalsäure.

I. 0.1207 g des lufttrockenen Salzes verloren, bei 170° bis zum constanten Gewicht erhitzt, 0.0186 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1021 g des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0.0790 g BaSO<sub>4</sub> = 0.04645 Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	45.51	45.494 pCt.
3H <sub>2</sub> O	15.21	15.410 »

Die Bildung der Isophtalsäure spricht dafür, dass auch bei der Umlagerung des unsymmetrischen Hydrazotoluols die Amidogruppen in die Parastellung treten.

#### Tolidin aus *p*-Azotoluol.

Das *p*-Azotoluol wird am besten durch Kochen einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrotoluol mit Aetznatron und Zinkstaub dargestellt. Die Ausbeute beträgt 20 pCt. von dem *p*-Nitrotoluol. Um das Tolidin zu erhalten, ist es nicht nothwendig, die Hydrazoverbindung darzustellen, sondern man geht direkt von dem *p*-Azotoluol aus und lässt auf dasselbe in der Kälte Zinnchlorür einwirken. Zu diesem Zwecke übergießt man 10 g der Azoverbindung mit 100 g Alkohol, giebt 100 ccm einer stark sauren Lösung von Zinnchlorür (200 g Zinn in 1 L concentrirter Salzsäure) und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu. Nach acht- bis vierzehntägigem Stehen sind die rothen Nadeln von Azotoluol fast gänzlich verschwunden. Man filtrirt von etwa nicht in Lösung gegangenen Azotoluol ab, fällt im Filtrat die entstandene Base und das Zinn mit Natronlauge, kocht auf, filtrirt wieder, wobei man beim Erkalten des alkoholischen Filtrats die Base in farblosen, silberglänzenden Blättchen erhält.

Die reine Base lässt sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren.

0.1756 g Substanz gaben 0.5125 g CO<sub>2</sub> und 0.1198 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	79.24	79.55 pCt.
H	7.54	7.57 »

Das Tolidin geht mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung in ein Ditolyl über, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und aus Alkohol krystallisirt feine Nadeln oder Blättchen bildet, die bei 91° schmelzen. Der Kohlenwasserstoff, der die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> besitzt, ist in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.2520 g Substanz gaben 0.8519 g CO<sub>2</sub> und 0.1811 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	92.30	92.19 pCt.
H	7.69	7.97 »

Durch Oxydation mit zweifach chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entstand eine bei  $273^{\circ}$  schmelzende, in Wasser unlösliche Säure.

Base aus *o*-Azoäthylbenzol.

Zur Darstellung des bisher noch nicht dargestellten *o*-Azoäthylbenzols löst man 50 g durch wiederholtes Fraktionieren von der *p*-Verbindung befreites *o*-Nitroäthylbenzol in einer Lösung von 50 g Aetzkali in 200 g Alkohol auf und setzt allmählich 60 g Zinkstaub zu. Es findet heftige Einwirkung statt und die Masse färbt sich dunkel. Nachdem aller Zinkstaub zugesetzt, wird das Gemisch fünf bis sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf noch heiss filtrirt, der Alkohol vom Filtrat abdestillirt, und der dunkelrothe Rückstand, um die Kalilauge zu entfernen, in Wasser gegossen. Da der Niederschlag sich weder filtriren noch abheben lässt, so wird er mit Aether extrahirt und der Aetherauszug nach Schütteln mit verdünnter Salzsäure, zur Entfernung etwa gebildeten Amidoäthylbenzols, verdunstet. Es scheiden sich lange, dunkelrothe Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gut; sie beträgt an reinem festen Azoderivat 25—30 pCt. der theoretischen Menge. Ausserdem entsteht eine grössere Menge eines dicken rothen Oeles, welches noch viel Azokörper enthält.

Das *o*-Azoäthylbenzol ist in Alkohol, besonders heissem, leicht löslich und krystallisirt in langen, dicken, rothen Prismen, deren Flächen oft in Folge von Temperaturschwankungen während der Krystallisation stark gekrümmt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $46.5^{\circ}$  (corr.).

Herr Dr. Grünling hatte die Güte, eine Messung der Krystalle vorzunehmen.

Krystallsystem: Tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.3455.$$

Beobachtete Formen:  $\infty P$ ,  $\infty P, P$ .

Die tiefdunkelrothen Krystalle sind stets nach der Axe *c* stark verlängert, und voll von Flüssigkeitseinschlüssen, so dass starke optische Störungen vorhanden sind.

Spaltbarkeit: nach  $\infty P$ .

0.2240 g Substanz gaben 0.1576 g  $H_2O$  und 0.6624 g  $CO_2$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2$
C	80.65	80.67 pCt.
H	7.82	7.56 »

Zur Darstellung der Diphenylbase wird *o*-Azoäthylbenzol mit Alkohol übergossen, dazu in geringem Ueberschuss stark saure Zinnchlorürlösung gefügt und langsam erwärmt. Die rothe Lösung wird schnell heller; man kocht schliesslich kurze Zeit, bis die Farbe

gelb ohne röthlichen Stich geworden ist. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird mit Wasser versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man übersättigt das Filtrat nach theilweisem Eindampfen mit Natronlauge und destillirt, bis keine Oeltropfen (durch vollständige Reduktion gebildetes Amidoäthylbenzol) mehr übergehen. Aus dem Rückstand wird die Base durch Filtration und Ausschütteln des Filtrats mit Aether gewonnen. Zur Reinigung löst man sie in Alkohol und versetzt noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das schwer lösliche schwefelsaure Salz fast vollständig und rein als krystallinische Masse ausfällt.

Setzt man mit der sauren Zinnchlorürlösung noch Schwefelsäure zu, so geht die Umlagerung auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Nach vier bis 5 Tagen ist sie beendet; es haben sich reichliche Mengen schwefelsauren Salzes abgeschieden, welches nach Auswaschen mit Alkohol sofort rein ist.

Das schwefelsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kaltem Alkohol etwas leichter löslich.

Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden Nadeln.

Eine Analyse des bei 130° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

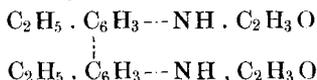
0.2141 g Substanz gaben 0.1492 g BaSO<sub>4</sub>.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29.31	29.00 pCt.

Die Reaction verläuft fast quantitativ bis auf die Bildung geringer Mengen Amidoäthylbenzol.

Die Base selbst lässt sich nicht krystallisiren; aus Alkohol scheidet sie sich als braune, schmierige Masse ab.

Es wurde deshalb ein Theil in die Acetylverbindung übergeführt. Die trockene Base vereinigt sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter geringer Reaction zur Acetylverbindung:



Dieselbe schmilzt bei 307° und sublimirt fast gleichzeitig in schneeweissen Nadeln. In Alkohol, selbst in heissem, ist sie schwer löslich, leichter in Eisessig, woraus sie beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisirt.

I. 0.2195 g Substanz gaben 0.1470 g H<sub>2</sub>O und 0.5917 g CO<sub>2</sub>.

II. 0.2696 g Substanz gaben 0.1907 g H<sub>2</sub>O und 0.7287 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden		Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	73.52	73.72	74.07 pCt.
H	7.44	7.87	7.41 »

Bei den Versuchen, die beiden Amidogruppen in dem Diamido-diäthylidiphenyl durch Wasserstoffatome zu ersetzen, wurde als Hauptprodukt, analog wie aus *o*-Tolidin, nicht ein Kohlenwasserstoff, sondern ein gelber, stickstoffhaltiger Körper erhalten. Daneben war ein mit den Wasserdämpfen flüchtiger Aethyläther.  $C_{12}H_6(C_2H_5)_2(O \cdot C_2H_5)_2$ , gebildet. Letzterer schmilzt bei  $120^{\circ}$  (corr.), ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen. Gegen Säuren und Basen ist er indifferent.

0.1701 g Substanz gaben 0.1365 g  $H_2O$  und 0.5047 g  $CO_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	80.92	80.54 pCt.
H	8.92	8.73 »

In den Mutterlaugen von dem Aether fand sich in geringer Menge ein ölförmiger Kohlenwasserstoff, welcher bei der Oxydation Isophthal-säure lieferte.

#### Base aus *p*-Azoäthylbenzol.

*p*-Azoäthylbenzol,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [4]C_2H_5 \\ [1]N \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5[4] \\ =N[1] \end{array} \right\} C_6H_4$ , wird durch Erwärmen von *p*-Nitroäthylbenzol mit Zinkstaub und Aetzkali dargestellt und durch Destillation gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in orangerothern Blättchen oder dicken Prismen vom Schmelzpunkte  $63^{\circ}$  (corr.). Es siedet über  $340^{\circ}$  und verwandelt sich dabei in einen rothen Dampf.

0.1689 g Substanz gaben 0.1199 g  $H_2O$  und 0.5007 g  $CO_2$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$
C	80.85	80.67 pCt.
H	7.91	7.56 »

Mit Zinnchlorür und Schwefelsäure geht in der Kälte das *p*-Azo-äthylbenzol in eine Diphenylbase über. Daneben entsteht *p*-Amido-äthylbenzol. Die beiden Basen wurden durch Wasserdampf getrennt.

Das salzsaure Salz der neuen Base scheidet sich in eigenthümlichen, weissen, schwammartigen amorphen Massen aus. Das Sulfat krystallisirt aus concentrirter Lösung.

Eine Analyse des getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0.1450 g Substanz gaben 0.1007 g  $BaSO_3$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2 \cdot H_2SO_4$
$H_2SO_4$	29.21	29.00 pCt.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes färbte sich an der Luft durch Oxydation bald roth. Die Base selbst färbte sich rasch dunkel und war nicht in reinem Zustande zu erhalten. Ebenso wenig gelang es, eine gut charakterisirte Acetylverbindung darzustellen.

Base aus *m*-Azoxylol.

Wird das Nitroxylol aus reinem *m*-Xylol mit Zinkstaub und Alkali behandelt, so entstehen nur kleine Mengen (5 bis 6 pCt. der theoretischen) von Azoxylol.

Das Azoxylol ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich. Es krystallisirt in ziegelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° (corr.)

Dieser Körper ist bereits von Werigo aus rohem Xylol dargestellt worden.

I. 0.2500 g Substanz gaben 0.1769 g H<sub>2</sub>O und 0.7396 g CO<sub>2</sub>.

II. 0.2429 g Substanz gaben 24.10 ccm N (Temp. 13.5°; Bar. 763.8).

	Gefunden		Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	80.68	—	80.67 pCt.
H	7.86	—	7.56 »
N	—	11.78	11.77 »

Versucht man das Azoxylol in die entsprechende Diphenylbase umzulagern, so erhält man hauptsächlich Xylidin und nur geringe Mengen einer anderen Base, welche rein darzustellen bisher noch nicht gelingen wollte.

## Base aus Azomesitylen.

Da in dem Mesitylen nur noch Metastellungen frei sind, so schien es von Interesse zu untersuchen, ob eine Umlagerung in eine Diphenylbase noch möglich ist, wenn weder eine Ortho- noch eine Parastellung frei ist.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das bisher noch unbekannte Azomesitylen dargestellt. Hierbei wurde beobachtet, dass die Homologen des Nitrobenzols sich um so schwieriger in Azoverbindungen durch Reduktion mit Zinkstaub umwandeln lassen, je mehr Methylgruppen oder Aethylgruppen sie enthalten. Während das Nitrobenzol sich fast quantitativ in Azobenzol überführen lässt, gelingt die Reaktion bei den Nitrotoluolen oder Nitroäthylbenzolen schon weniger glatt. Das Nitroxylol giebt nur eine sehr schlechte Ausbeute an Azoxylol und das Nitromesitylen endlich nur Spuren eines Azokörpers, auch wenn man statt des Zinkstaubes Natriumamalgam anwendet. Statt des Azomesitylens wird nämlich wesentlich Mesidin erhalten.

Genau das Umgekehrte findet bei der Oxydation der Amidoderivate statt. Als Oxydationsmittel eignet sich am besten Ferridcyankalium in alkalischer Lösung. Bei Mesidin verläuft die Oxydation sehr gut unter Bildung von Azomesitylen. Auch Xylidin aus *m*-Xylol konnte ziemlich gut zu dem bei 126° schmelzenden Azoxylol oxydirt

werden. Bei der Oxydation von salzsaurem *o*-Amidoäthylbenzol entstand eine rothe, trübe Flüssigkeit, aus der sich ein hellrothes Oel absetzte. Dieses schied nach längerem Stehen in Eis einige Kryställchen von *o*-Azoäthylbenzol ab; der grösste Theil blieb flüssig. Aus Anilin werden bei Oxydation nur geringe Mengen an Azobenzol gewonnen.

Um eine gute Ausbeute an Nitromesitylen zu erhalten, löst man einen Theil Mesitylen in vier Theilen Eisessig, versetzt mit einem Theil rauchender Salpetersäure und erhitzt am Rückflusskühler eine bis anderthalb Stunden zum Kochen. Nach Ausfällung mit Wasser und Abheben der wässrigen Schicht wird unter Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. War die Reaktion gut verlaufen, so erstarrt das leicht übergehende Oel schon theilweise im Kühler. Dasselbe besteht aus reinem Nitromesitylen, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in dickprismatischen Krystallen von der Länge des Gefässes anschießt. Bleibt das übergehende Oel flüssig, so trennt man das noch vorhandene Mesitylen durch Destillation. Das über 200° siedende lässt sich dann aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält so bis zu 50 pCt. Ausbeute.

Bei der Bereitung von Azomesitylen verfährt man am zweckmässigsten so: 5 g salzsaures Mesidin werden in Wasser gelöst und dazu langsam in der Kälte eine wässrige Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd und 40—50 g rothem Blutlaugensalz gefügt. Das anfänglich gebildete Oel erstarrt nach einiger Zeit. Man filtrirt, wäscht mit Wasser und verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um.

Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. der theoretischen Menge an reinem Produkt.

Das Azomesitylen krystallisirt aus Alkohol in dünnen, das Gefäss durchsetzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 75° (corr.). Die Farbe derselben liegt zwischen der des *o*-Azoäthylbenzols und des Azoxylois.

In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, in heissem leichter löslich.

0.2111 g Substanz gaben 0.1640 g H<sub>2</sub>O und 0.6258 g CO<sub>2</sub>.

	Gefunden	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>
C	80.85	81.20 pCt.
H	8.63	8.27 »

Es gelang auf keine Weise, trotz vieler Versuche, aus dem Azomesitylen eine Diphenylbase zu erhalten. Das Azomesitylen blieb entweder unverändert oder ging in Mesidin über.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass es nicht gelang, aus dem Amidoazonaphtalin, dessen Schmelzpunkt bei 183° (corr.) beobachtet wurde, ein Azonaphtalin darzustellen. Ebenso wenig konnte das

Nitronaphtalin oder das bei  $88.5^{\circ}$  (corr.) schmelzende Nitrochinolin aus synthetischem Chinolin (gefunden 16.15 N; berechnet 16.09) durch Natriumamalgalam oder Zinkstaub und Alkali in Azoverbindungen verwandelt werden. Es entstanden vielmehr nur schwarze, in Alkohol oder Ligroin unlösliche Harze.

Bei dieser Arbeit, welche im chemischen Institut zu Strassburg i./E. ausgeführt wurde, habe ich mich der Unterstützung der Herren Dr. Albert Müller und Dr. Oscar Müller zu erfreuen gehabt.

Berlin, den 29. Februar 1884.

### 125. Lothar Meyer: Ueber einen empfindlichen Temperaturregulator.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zahlreiche bei Herrn Mechaniker E. Bühler hier eingelaufene Bestellungen der von mir beschriebenen Luftbäder<sup>1)</sup> haben mir gezeigt dass das Bedürfniss gut regulirbarer Apparate dieser Art vielfach empfunden wird, und dass es daher keine ganz undankbare Aufgabe sei, dieselben noch weiter zu vervollkommen.

An der Form der Bäder selbst habe ich nur die geringfügigen Aenderungen getroffen, dass der obere Deckel des runden Luftbades (Fig. 3 u. 4 a. a. O.) von der Seitenwand getrennt, und dadurch der Innenraum auch während der Heizung sowohl von oben als auch von unten zugänglich gemacht, und dass ferner der untere Boden mit einem Fusse nach Art der sogen. Kolbenträger versehen wurde, so dass er ein auf und ab zu schiebendes Tischchen bildet, das bequemer zu handhaben ist als der mit einem Knopfe und Bajonetverschluss versehene Boden.

Zur Regulirung der Temperatur bediene ich mich seit einiger Zeit eines veränderten Apparates, da die beiden bisher empfohlenen Formen, bei aller Empfindlichkeit, von gewissen Nachtheilen nicht frei sind, und es zudem unbequem ist, für hohe und niedrige Temperaturen verschiedene Regulatoren zu benutzen.

Die nach dem von Andreae angegebenen Princip in der Kemp-Bunsen'schen Form hergestellten in meiner vorigen Note beschriebenen Regulatoren sind für Temperaturen unter und nicht weit über  $100^{\circ}$  C. ganz vortrefflich und haben nur den einen Nachtheil, dass, falls sie einmal zerbrechen oder zerspringen, das Quecksilber in den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1087.