

Da also bei der Aufnahme der Elemente des Wassers eine Spaltung des Ketons in kohlenstoffärmere Substanzen nicht stattfindet, so scheint die CO-Gruppe im Phtalacenoxyd zwei Complexe zu verbinden, welche noch anderweitig miteinander in directer Verbindung stehen, so dass der Zusammenhang der 21 Kohlenstoffatome auch gewahrt bleibt, wenn eine Lösung an der Carbonylgruppe eintritt. — Die Ausbente an Phtalacensäure ist übrigens so wenig befriedigend, dass vorerst an einen Abbau des Phtalacenmoleküls auf diesem Wege nicht zu denken ist.

340. Georg Berju: Ueber einige Abkömmlinge des Amidoazobenzols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLIII; vorgetr. in der Sitzung vom 26. Mai vom Verfasser.]

Die Bedeutung, welche das Amidoazobenzol als Ausgangsmaterial für die Fabrikation der verschiedenartigsten Azofarbstoffe gewonnen, hat mich veranlasst, die nächsten Abkömmlinge dieser Verbindung darzustellen und dabei zu untersuchen, in wie weit das Amidoazobenzol sich noch dem Anilin den gewöhnlichen Reagentien gegenüber analog verhält.

Acetylamidoazobenzol, $C_6H_5N=N_2C_6H_4NHC_2H_5O$.

Acetanilid kann durch Kochen von Anilin mit Essigsäure erhalten werden. Die analoge Darstellungsweise des Acetylamidoazobenzols gab nur schlechte Resultate. Dagegen bildete sich dieser Körper sofort, als ich Amidoazobenzol mit Essigsäureanhydrid übergoss. Es löst sich hierbei das Amidoazobenzol auf und verwandelt sich in kurzer Zeit in eine gelbe, strahlige Masse. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gewinnt man feine, gelbe, bei 143° schmelzende Nadeln, welche sich nicht mehr mit Säuren zu Salzen vereinigen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₄	168	70.29	70.49	—	
H ₁₂	12	5.44	5.87	—	»
N ₃	42	17.57	—	17.80	»
O	16	6.70	—	—	»
	238	100.00			

Fast gleichzeitig mit mir hat A. Müller das Acetylamidoazobenzol dargestellt, um aus diesem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung desselben Acetylamidohydrazobenzol zu gewinnen. Ich habe diesen Versuch wiederholt und das gleiche Resultat erhalten. Auf Zusatz von Wasser in die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung fällt eine weisse, krystallinische Masse nieder, die aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schwach gelblich gefärbte Blättchen darstellt, deren Eigenschaften mit dem von A. Müller beschriebenen Acetylamidohydrazobenzol, $C_6H_5NH \cdot NHC_6H_4NHC_2H_5O$, übereinstimmen¹⁾.

Monomethylamidoazobenzol, $C_6H_5N \equiv NC_6H_4NHCH_3$.

Durch Digeriren von Jodmethyl mit Anilin wird Monomethylanilin gebildet. Um in analoger Weise eine Methylgruppe in Amidoazobenzol einzuführen, erwärmte ich letzteres am Rückflusskühler auf 50°. Es bildet sich hierbei eine schwarze, krystallinische Masse, die aus dem jodwasserstoffsauren Salz des einfach methylirten Amidoazobenzols besteht. Die Reaction ist nach Verlauf zweier Stunden beendet. Das gebildete Reactionsproduct löst sich in kaltem Alkohol mit braunrother Farbe, welche auf Zusatz von Ammoniak in braungelb übergeht. Wasser fällt aus der filtrirten Lösung ziegelrothe Nadeln. Durch wiederholtes Lösen in schwach erwärmtem verdünnten Alkohol und Fällen mit Wasser können dieselben rein erhalten werden. Das Monomethylamidoazobenzol verhält sich gegen Lösungsmittel und Säuren wie das Amidoazobenzol, bildet mit Salzsäure violette Nadeln und schmilzt bei 180°.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₁₃	156	73.94	73.70	73.81	— pCt.
H ₁₃	13	6.16	6.31	6.23	— »
N ₃	42	19.90	—	—	19.77 »
	211	100.00			

Acetylmonomethylamidoazobenzol,



Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monomethylamidoazobenzol unter denselben Erscheinungen, wie das Acetylamidoazobenzol. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem

¹⁾ Albert Müller, Inaug.-Diss. 1883, p. 41.

Alkohol gewinnt man seidenglänzende, gelbe, bei 139° schmelzende Nadeln, die durch Salzsäure schwierig, leichter durch Kochen mit alkoholischem Kali in Essigsäure und Monomethylamidoazobenzol zersetzt werden.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₅	180	71.14	71.25	—	
H ₁₅	15	5.93	6.27	—	»
N ₃	42	16.60	—	16.92	»
O	16	6.33	—	—	»
	253	100.00			

Die unter II bei der Analyse des Methylamidoazobenzols mitgetheilten Zahlen beziehen sich auf das aus dieser Acetylverbindung erhaltene Methylamidoazobenzol.

Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5N \equiv NC_6H_4N(CH_3)_2$.

Das Dimethylamidoazobenzol ist am leichtesten nach dem von Griess angegebenen Verfahren¹⁾ aus Diazobenzol und Dimethylanilin darzustellen, kann aber auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Monomethylamidoazobenzol erhalten werden. Es treten dabei dieselben Erscheinungen auf wie bei der Darstellung des Monomethylderivats. Aus dem jodwasserstoffsäuren Salz wird die Base durch Auflösen in heissem, schwach ammoniakalischem Alkohol gewonnen. Beim Erkalten scheiden sich feine, bei 117° schmelzende, orangefarbige Nadeln ab, die in ihren Eigenschaften mit dem von Griess dargestellten Dimethylamidoazobenzol übereinstimmen.

Azobenzoltrimethylammoniumjodid,
 $C_6H_5N \equiv NC_6H_4N(CH_3)_3J$.

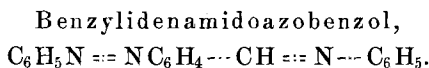
Die Einführung der dritten Methylgruppe in das Amidoazobenzol konnte nicht durch blosses Erwärmen des Dimethylamidoazobenzols mit Jodmethyl bewirkt werden. Sie gelang erst nach zweistündigem Erhitzen beider im zugeschmolzenen Glasrohre auf 100° . Nach Verlauf dieser Zeit erhält man eine braungelbe, in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche beim Verdunsten des Alkohols schmutzig graue Blättchen giebt. Um das Reactionsproduct rein zu erhalten, muss man es aus heissem Wasser umkrystallisiren. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich fleischfarbige Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 173 — 174° liegt. Das in dem Producte enthaltene Jod wird durch Kochen mit Alkalien nicht herausgenommen. Die Eigenschaften

¹⁾ Diese Berichte X, 528.

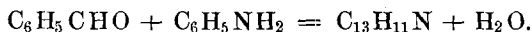
und Verbrennung dieses Körpers lassen erkennen, dass bei dieser Reaction das Azobenzoltrimethylammoniumjodid sich gebildet hat.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₅	180	49.05	49.32	—	— pCt.
H ₁₈	18	4.90	4.94	—	— »
N ₃	42	11.45	—	11.42	— »
J	127	34.60	—	—	34.84 »
	367	100.00.			



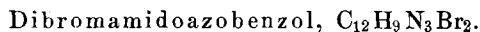
Laurent und Gerhardt erhielten beim Erwärmen von gleichen Volumen Anilin und Bittermandelöl Benzylidenanilin ¹⁾:



Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Amidoazobenzol findet schon in der Kälte statt. Amidoazobenzol wird unter Wärmeentwicklung von Benzaldehyd zu einer Flüssigkeit gelöst, welche bald darauf zu einem braungelben Krystallbrei erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man orangefarbige, bei 128° schmelzende Blättchen von Benzylidenamidoazobenzol. Durch Erhitzen mit Salzsäure zerfällt dieser Körper wieder in salzsaures Amidoazobenzol und Benzaldehyd.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₉	228	80.00	79.75	— pCt.
H ₁₅	15	5.27	5.47	— »
N ₃	42	14.73	—	14.62 »
	285	100.00.		

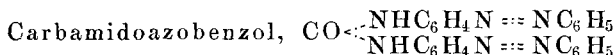


Wird Amidoazobenzol mit einer verdünnten Lösung von Brom in Alkohol versetzt, so geht es in Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich rothbraune Nadeln aus, die beim Umkrystallisiren aus schwach ammoniakalischem Alkohol eine hellgelbe Farbe annehmen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 152°. Die Analyse ergiebt, dass dieselbe ein Dibromderivat des Amidoazobenzols ist.

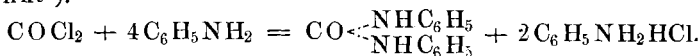
¹⁾ Jahresber. 1850, 488.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
	I.	II.	I.	II.	III.	
C ₁₂	144	40.56	40.66	—	—	»
H ₉	9	2.53	2.68	—	—	»
N ₃	42	11.84	—	11.94	—	»
Br ₂	160	45.07	—	—	45.16	»
	355	100.00.				

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure geht die Verbindung in Anilin und Paraphenyldiamin über. Sie wird mithin unter diesen Bedingungen nicht nur ebenso wie Amidoazobenzol gespalten, sondern auch gleichzeitig entbromt. Es ist mir daher nicht gelungen zu ermitteln, wohin die Bromatome beim Bromiren des Amidoazobenzols treten.



Durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid auf Anilin erhielt A. W. Hofmann Diphenylharnstoff, und zwar verläuft die Reaction so, dass 1 Molekül Phosgengas auf 4 Moleküle Anilin unter Bildung von 2 Molekülen salzsauren Anilins und 1 Molekül Diphenylharnstoff einwirkt¹⁾.



Wird zu einer Lösung von Amidoazobenzol in wasserfreiem Benzol die zweifache Gewichtsmenge einer 20procentigen Lösung von Phosgengas in Benzol gefügt, so bildet sich sofort ein rothbrauner Niederschlag, welcher vornehmlich aus salzsaurem Amidoazobenzol besteht.

In der Lösung befindet sich ein der Formel $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_4\text{N}::\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{N}::\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ entsprechend zusammengesetzter Harnstoff, der beim Verdunsten des Benzols sich ausscheidet. Weitere Mengen dieses Harnstoffs können durch Auskochen des Niederschlags mit verdünntem Alkohol gewonnen werden. Es geht dabei das salzsaure Amidoazobenzol in Lösung, während der Harnstoff zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren der neuen Verbindung aus siedendem Alkohol erhält man mikroskopisch kleine, bei 270° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, welche schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Chloroform und Benzol sind.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₂₅	300	71.43	71.45	—	»
H ₂₀	20	4.76	5.00	—	»
N ₆	84	20.00	—	19.89	»
O	16	3.81	—	—	»
	420	100.00.			

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 138.

Azobenzolmonophenylthioharnstoff,



Phenylsenfölg lagert sich mit Anilin zu Sulfocarbanilid um. Eine gleiche Umlagerung findet beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 10 g Amidoazobenzol mit 7 g in Alkohol gelösten Phenylsenföls statt. Der hierbei entstehende gelbe Brei geht beim Auskochen mit Alkohol nur theilweise in Lösung. Aus der Flüssigkeit scheiden sich nach dem Erkalten mikroskopische Blättchen ab, welche aus dem durch Umlagerung von Phenylsenfölg mit Amidoazobenzol entstandenen Azobenzolmonophenylthioharnstoff bestehen. Die Verbindung schmilzt bei 179° und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₉	228	68.67	68.80	—	
H ₁₆	16	4.82	5.24	—	»
N ₄	56	16.87	—	17.34	»
S	32	9.64	—	—	»
	332	100.00.			

Thiocarbamidoazobenzol,

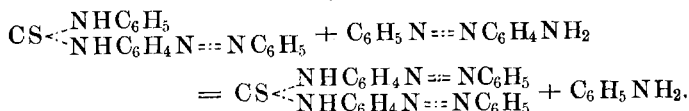


Der beim Auskochen mit Alkohol zurückbleibende Theil ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol fast unlöslich, wenig löslich in heissem Chloroform, Xylol und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird er leicht aufgenommen. Beim Eintragen der Schwefelsäurelösung in Wasser scheiden sich rothe Flocken von schwefelsaurem Amidoazobenzol ab. Nach wiederholtem Auskochen mit absolutem Alkohol schmolz die schwer lösliche Substanz bei 199°. Die Verbrennung derselben wies auf einen Körper von der oben angegebenen Zusammensetzung, d. h. auf ein Thiocarbamidoazobenzol, hin.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₂₅	300	68.81	68.73	69.23	—	—	— pCt.
H ₂₀	20	4.59	4.76	5.08	—	—	»
N ₆	84	19.26	—	—	18.83	19.05	»
S	32	7.34	—	—	—	—	7.16 »
	436	100.00.					

Durch Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd wurde die in absolutem Alkohol suspendirte Substanz in der That in den von mir dargestellten Harnstoff $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH C}_6\text{H}_4\text{N} \\ \text{NH C}_6\text{H}_4\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ zurückverwandelt und dadurch die obige Formel bestätigt. Die Entstehung des Thio-carbamidoazobenzols erfolgt allem Anscheine nach durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf Azobenzolmonophenylthioharnstoff in der durch die nachstehende Gleichung veranschaulichten Weise:



341. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLIV; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 26. Mai.]

(Fünfte Mittheilung.)¹⁾

Abbau der aliphatischen Säurereihe durch Umwandlung der Amide in kohlenstoffärmere Nitrile.

In einer vor einigen Jahren veröffentlichten Arbeit über die Darstellung der primären Alkylamine durch die im Titel bezeichnete Reaction wurde bereits darauf hingewiesen, dass unter den Nebenproducten, von denen die Alkylaminbildung begleitet ist, auch Nitrile auftreten. Bei Beschreibung des Versuchs in der Sextylreihe heisst es nämlich ²⁾: »Das Sextylamin wird noch immer in reichlicher Menge erhalten; die Ausbeute, etwa 70 pCt. der theoretischen, beginnt sich indessen doch schon zu verringern, indem sich zu den bei dem Methylamin bereits näher betrachteten Verlusten noch ein weiterer hinzugesellt, welcher durch Abspaltung von Wasser und Bildung des normalen Nitrils aus dem Amide bedingt wird.« Noch auffallender ist diese Nitrilbildung in der siebenten, achten und neunten Reihe, so dass die Ausbeute an Septylamin schon auf 30 pCt. der theoretischen herabsinkt und zur Darstellung des Octylamins und Nonylamins mit grösserem Vortheil die gemischten Harnstoffe verwendet werden.

¹⁾ Die früheren Mittheilungen anlangend, vergleiche diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XV, 771.