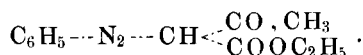


528. Eug. Bamberger: Ueber gemischte Azoverbindungen (I).

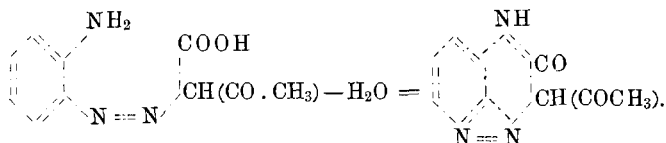
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 25. October*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Arbeit der Herren v. Richter und Münzer über Benzolazoketone, welche mir soeben durch das Ferienheft der »Berichte« bekannt wird, veranlasst mich zur folgenden, schon seit Monaten in vorliegender Form fertiggestellter Mittheilung.

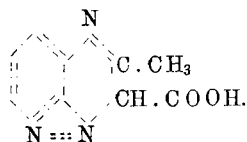
Unter den gemischten Azokörpern, deren Kenntniss wir Herrn Victor Meyer und seinen Schülern verdanken, befindet sich auch die als Phenylazoacetessigäther bezeichnete Verbindung



Gelänge es (auf dem Umwege des Orthonitroderivats), die sich davon ableitende Orthoamidoverbindung darzustellen, so war zu hoffen, in dieser durch Entziehung der Elemente des Wassers eine Bindung zwischen dem Stickstoff in dem Kohlenstoff der Seitenkette und damit die Bildung eines 7gliedrigen Ringes zu bewerkstelligen. Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:



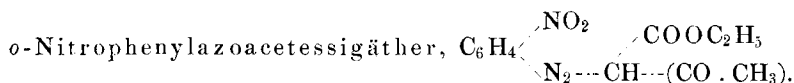
Ob die Condensation unter Lactam- oder Lactimbildung vor sich geht, in jedem Fall war eine ringförmige Bindung von 4 Kohlenstoff- und 3 Stickstoffatomen zu erwarten; auch in dem Fall, dass die Amidogruppe nicht in die Carboxylgruppe, sondern in die Acetylgruppe des Acetessigsäurefragments eingriff; unter diesen Umständen war die Bildung eines Körpers von folgender Formel vor auszusehen:



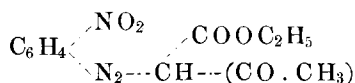
Diese Betrachtungen veranlassten mich, zunächst das Studium der Orthonitro- und Orthoamidoderivate des Victor Meyer'schen Phenylazoacetessigäthers in Angriff zu nehmen. Da diese Körper für mich nur Interesse hatten als Grundlage der Versuche zur Bildung eines 7gliedrigen Ringes mit 3 Stickstoffatomen, so wollte ich mit

*) Siehe Seite 2380.

ihrer Beschreibung zurückhalten, bis mein eigentlicher Zweck erreicht war. Die Notiz der Herren v. Richter und Meyer lässt jedoch eine Collision der Arbeitsgebiete nicht unwahrscheinlich erscheinen und dies ist der Grund, warum ich meine Beobachtungen schon heut veröffentliche. In Bezug auf die Darstellung der nitrirten Azoketone habe ich dieselben 2 Methoden gefunden, welche die genannten Forscher für die nicht nitrirten beschreiben; anschliessend an dieselben theile ich eine dritte mit, welche sich durch Bequemlichkeit und Ausgiebigkeit besonders auszeichnet.



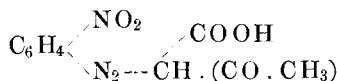
Man löst 3 g *o*-Nitranilin in möglichst wenig rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad und lässt zu dem beim Erkalten sich abscheidenden Krystallbrei des salzsauren Salzes unter Eiskochsalzkühlung langsam die verdünnte, wässrige Lösung von 1.5 g Natriumnitrit hinzutropfen. Es löst sich fast alles mit hellgelber Farbe auf. Nach zwölfstündigem Stehen an kühlem Ort wird stark mit Wasser verdünnt und neutralisirt, zuerst mit fester, zum Schluss mit gelöster Soda. Zur neutralen Flüssigkeit giebt man tropfenweis unter Kühlung die verdünnte Lösung von 2.9 g Acetessigäther und 1.3 g Kaliumhydrat hinzu. Es scheiden sich hellgelbe Flocken, später dunkelrothes, fadenziehendes Harz aus. Nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction lässt man einen Tag bei gelinder Wärme stehen. In Folge partieller, durch das Alkali eingeleiteter Zersetzung (unter Bildung von *o*-Nitrophenylazoacetone, wie unten gezeigt wird) tritt ein widerlicher, an die Isonitrile erinnernder Geruch auf. Das Harz verwandelt sich allmählich in eine harte, gelbe, krystallinische Kruste. Man filtrirt die blutrothe Lösung davon ab und wäscht aus. Das Filtrat zu verarbeiten verlohnt nicht; Säuren fällen daraus nur Spuren der nachher zu beschreibenden Säur., verunreinigt mit Nitranilin und Harz. Durch wiederholtes Umkrystallisiren verwandelt sich die erwähnte Kruste in prachtvoll glänzende, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 92—93°, welche in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind; auch heisses Wasser nimmt sie auf und scheidet sie beim Erkalten als feine Nadelchen wieder aus. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel



	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.54 pCt.
H	4.68	4.86 »

Die Verseifung des Aethers vollzieht sich sehr leicht, schon durch siedendes Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind; bequemer ist, ihn 1—2 Minuten mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbad zu erwärmen, wobei sich das Kaliumsalz der *o*-Nitrophenylazoacetessigsäure in Krystallen absetzt. Man setzt viel Wasser zu, wobei alles in Lösung geht, und scheidet die Säure mittelst Salzsäure als schwefelgelbe, voluminöse Flocken aus, welche sich schnell zu Boden setzen. Längeres Erwärmen mit alkoholischem Kali ist zu vermeiden, da dieses die Säure in das gleich zu erwähnende Azoketon verwandelt.

Die *o*-Nitrophenylazoacetessigsäure ist nach der Formel

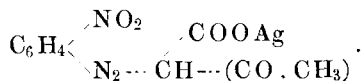


zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden
N	16.73	16.81 pCt.

Sie krystallisirt in gelbbraunen, stark glänzenden, musivgoldähnlichen Blättchen, schwärzt sich gegen 183° und schmilzt bei 185° unter Kohlensäureentwicklung; in Aether und kaltem Alkohol ist sie sehr schwer, leicht in Eisessig, heissem Alkohol und Glycerin löslich; aus ihrer braungrün gefärbten Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt sie Wasser unverändert aus. Sie löst sich in Alkalien mit goldgelber, bei Gegenwart geringer Verunreinigungen mit blutrother Farbe.

Das Silbersalz wird durch Silbernitrat aus der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes sofort, aus der verdünnten nach einigem Stehen als schwefelgelber Niederschlag abgeschieden, welcher sich aus seiner Lösung in heissem Wasser beim Erkalten flockig krystallinisch absetzt. Seine Formel ist



	Berechnet	Gefunden
Ag	30.67	30.7 pCt.

Ammoniaksalz, goldgelbe glänzende Nadelchen.

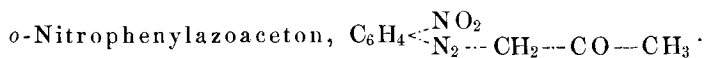
Bleisalz, gelber Niederschlag, löslich in heissem Wasser, beim Erkalten gelbes Pulver.

Kupfersalz, zeisiggrüne Flocken, löslich in heissem Wasser.

Baryumsalz, scheidet sich je nach der Concentration der Lösung sogleich oder nach kurzem Stehen als gelber Niederschlag ab, welcher aus Wasser in rosettenförmig gruppirten, gelben Nadeln krystallisirt.

Calciumsalz, leichter löslich als das Baryumsalz.

Quecksilberoxydsalz, nach kurzem Stehen glänzende Blättchen, welche einmal ausgeschieden sich kaum mehr in Wasser lösen.



Erhitzt man die Säure auf ihren Schmelzpunkt, so entweicht ein Strom von Kohlensäure, der fort dauert, auch wenn man die Temperatur unter diejenige des Schmelzpunkts erniedrigt. Nach Beendigung der Gasentwicklung stellt der Inhalt des Kölbchens eine schwarze, syrupöse Masse dar, über welcher man ein Sublimat gelber, eisblumenartiger Kryställchen bemerkt. Man extrahirt mit heissem Alkohol und fällt durch Wasser ein Gemenge rother amorpher und gelber krystallinischer Flocken aus, welche leicht durch siedendes Wasser zu trennen sind. Letztere gehen in Lösung und scheiden sich beim Erkalten in langen, seidglänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 123—124° ab. In Alkalien sind sie nicht mehr löslich; von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sowie von heissem Wasser werden sie leicht aufgenommen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N O_2 \\ \diagdown N_2 \end{array} \text{---} CH_2 \text{---} CO \text{---} CH_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	52.17	52.12 pCt.
H	4.34	4.45 »

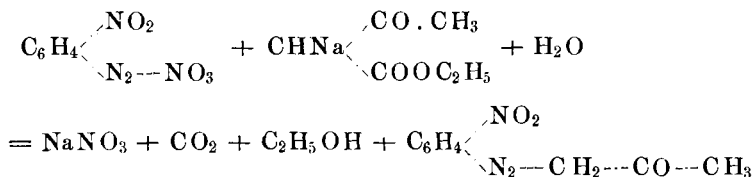
Da ein grosser Theil bei der hohen Temperatur verkohlt, ist die Ausbeute an Azoketon unbefriedigend; dieser Uebelstand lässt sich aber leicht durch Zusatz von Glycerin vermeiden, welches die Säure weit unter ihrem Schmelzpunkt verflüssigt und die Kohlensäureentwicklung bereits bei ungefähr 130° bewirkt.

Eine bequemere Methode zur Darstellung des Azoketons bietet sich in dem Verhalten des *o*-Nitrophenylazoacetessigäthers (resp. der Säure) zu Alkalien; die Reaktion beim Erwärmen kündigt sich durch den bereits erwähnten isonitrilartigen Geruch an. Man braucht das gebildete Nitrophenylazoacetone nur aus Alkohol und Wasser umzukrystallisiren, um es in reinem Zustand vom richtigen Schmelzpunkt zu haben.

Die dritte und beste Methode zur Darstellung des Azoketons, bei welcher die Darstellung des entsprechenden Acetessigäthers (resp. Säure) ganz umgangen wird, ist die folgende: Man löst 1 Molekül ¹⁾ *o*-Nitranilin in absolutem Alkohol und leitet in die mit Eiskochsalz gekühlte, rothe Flüssigkeit einen Strom nitroser Dämpfe, entwickelt aus Salpetersäure von 1.3 Volumengewicht und arseniger Säure: nach etwa 5 Minuten ist der Inhalt des Gefässes zu einem Brei weisser, dendritisch verwachsener Nadeln des *o*-Nitrodiazobenzolnitrats erstarrt und

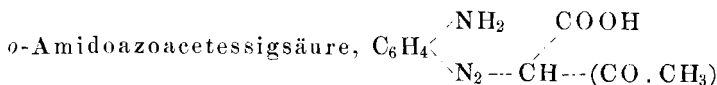
¹⁾ Ich nahm nie mehr als 1 g; bei mehr Substanz verringert sich die Ausbeute.

die darüber stehende Flüssigkeit ist hellgelb, beinahe farblos; beim Eingiessen in Wasser ist trotz sorgfältigster Kühlung etwas durch die zersetzende Wirkung des Alkohols entstandener Nitrobenzolgeruch bemerkbar; nachdem die wässrige Lösung von geringen Mengen Nitranilin, Salpetrigäther und Harz filtrirt ist, lässt man die verdünnte Lösung von 1 Molekül Acetessigäther in 1 Molekül Kaliumhydrat ohne Kühlung hinzufliessen; die Flüssigkeit muss am Schluss noch sauer sein; es scheidet sich eine milchig gelbe Trübung neben rothem Harz ab. Nach viertelstündigem Digeriren bei etwa 40° ist alles in schöne, scharlachrothe, krystallinische Flocken verwandelt, welche sich bei längerem Stehen noch beträchtlich vermehren; nach einem Tag werden dieselben, ein Gemenge von viel Nitrophenylazoacetone mit wenig Nitrophenylazoacetessigäther, filtrirt. Man trennt besser als durch fraktionirte Krystallisation mittelst alkoholischem Kali; man erwärmt damit 1—2 Minuten auf dem Wasserbad und giesst in viel Wasser; das Keton scheidet sich in Form voluminöser gelber Flocken aus, während der zur Säure verseifte Aether in dem alkalischen Filtrat bleibt, aus welchem durch Mineralsäuren die freie Nitrophenylazoacetessigsäure gefällt wird. Die gelben Flocken des Ketons bedürfen einmaligen Umkrystallisirens, um ganz rein zu sein. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Reaktion verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung:

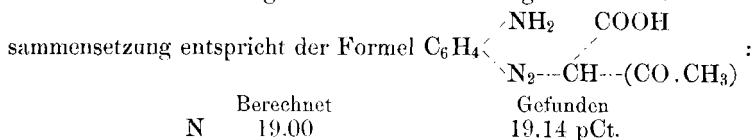


Warum sich unter diesen Bedingungen hauptsächlich das Keton, unter den früher beschriebenen dagegen der Acetessigäther bildet, habe ich bisher nicht zu ermitteln versucht; ich glaube, die Ursache in der verschiedenen Concentration der reagirenden Lösungen suchen zu sollen; in diesem Falle würde bei Darstellung des Aethers zu verfahren sein wie bei der des Ketons, mit dem einzigen Unterschiede, dass man die Lösung des Nitrodiazobenzolnitrats sehr viel stärker verdünnt. Ich werde übrigens auch die Methode der HH. v. Richter und Münzer in Anwendung bringen, sobald das Laboratorium wieder geöffnet sein wird.

Während die *o*-Nitrophenylazoacetessigsäure durch die Einwirkung der Alkalien leicht unter Kohlensäureverlust in das entsprechende Keton übergeht, ist sie gegen Säuren bei Temperaturen bis 120° völlig resistent. Höher erhitzt, schwärzt sie sich, indem ein grosser Theil verharzt.



Man löst 3 g der Nitrosäure in viel Ammoniak und giebt zur warmen Lösung die warm gesättigte Lösung von 20 g Eisenvitriol; war ein hinreichender Ueberschuss von Ammoniak vorhanden, so scheidet sich momentan braunes Eisenoxydhydrat ab. Man colirt unter Benutzung der Saugpumpe und fällt die Amidosäure aus dem Filtrate durch Essigsäure als rothgelbe Flocken; zur Reinigung nimmt man sie mit verdünnter Salzsäure auf und schlägt sie durch Zusatz von Natriumacetat nieder. Durch Umkrystallisiren aus 60procentiger Essigsäure gewinnt man atlasglänzende, orangerothe Täfelchen, welche bei 157° unter Schwärzung und Gasentwicklung schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel



Sie löst sich sehr leicht in Eisessig und Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether; concentrirter Schwefelsäure nimmt sie unverändert mit gelbgrüner Farbe auf; auch in Wasser ist sie etwas löslich, so dass das essigsäure Filtrat mit Chloroform auszuschütteln ist; wegen der ausserordentlich leichten Zersetzlichkeit der Amidosäure darf das Chloroform nicht weggekocht werden, sondern ist an der Luft zu verdunsten; anderenfalls erhält man als Rückstand nur eine schwarze, harzige Masse, aus der nichts Krystallisirbares zu isoliren ist. Aus demselben Grunde ist auch beim Umkrystallisiren Vorsicht geboten; wenn man länger auf dem Wasserbad erwärmt, als gerade zur Lösung nothwendig ist, so scheidet sich aus der Eisessiglösung auf Zusatz von heissem Wasser beim Erkalten dunkelbraunes Harz statt orangerother Tafeln aus. Obgleich die Säure erst bei 157° schmilzt, verwandelt sie längeres Erwärmen bei 100° in einen schwarzen Syrup.

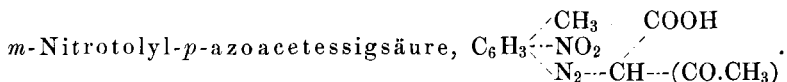
Die Ausbeute ist sehr unbefriedigend; aus 3 g Nitrosäure wurden nicht mehr als 0.5—0.7 g Amidosäure erhalten; ich vermurthe als Ursache eine Sprengung der Azoverbindung, welche bei Anwendung saurer Reduktionsmittel äusserst leicht von Statten geht.

Versuche, der Amidosäure die Elemente des Wassers zu entziehen, sind in Angriff genommen.

Die analogen Körper der Toluidinreihe gleichen denen der Anilinreihe so sehr in Bezug auf Bildungsweise und Reaktionen, dass ich mich auf eine kurze Aufzählung derselben mit Hinzufügung der analytischen Daten beschränken darf. Als Ausgangsmaterial diente das

dem *o*-Nitranilin entsprechende *m*-Nitro-*p*-toluidin, $C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup CH_3 \quad \diagup NO_2 \\ \diagdown \quad \diagdown NH_2 \end{array}$ (1), (2), (3), (4)

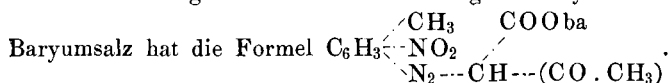
vom Schmelzpunkt 114°, welches nach der kürzlich von Nölting¹⁾ und Collin gegebenen Vorschrift schnell und mühelos in grossen Quantitäten dargestellt werden kann.



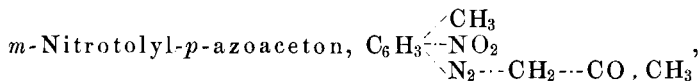
Durch Verseifung des Aethers erhalten, krystallisirt in seideglänzenden, gelben, centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 176° (Lawson); sie löst sich leicht in heissem Alkohol und Glycerin, leichter in Eisessig. Beim Erhitzen, ebenso bei der Einwirkung von Alkalien geht sie unter Verlust der Elemente der Kohlensäure in das entsprechende Keton über. Gegen Säuren zeigt sie dieselben Resistenzverhältnisse wie die Phenylverbindung.

	Berechnet	Gefunden
C	49.81	49.96 pCt.
H	4.15	4.34 »
N	15.85	16.01 » (Lawson)

Ihre Salze gleichen denen der analogen Phenylverbindung. Das

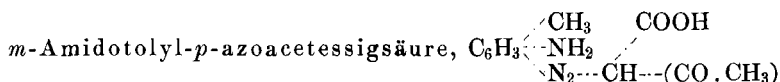


	Berechnet	Gefunden
Ba	20.6	20.5 pCt. (Lawson)



nach denselben Methoden dargestellt wie die Phenylverbindung, krystallisirt in diamantglänzenden, orangeröthen Prismen vom Schmelzpunkt 134—134.5° und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	54.3	54.37	54.4 pCt.
H	4.97	4.9	5.09 »
N	19.00	18.79	18.8 » (Lawson)



Durch Reduktion mittels Eisenvitriol aus der Nitrosäure erhalten, stellt ziegelrothe, glasglänzende Nadeln dar, welche bei 162° (Lawson) schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 264.

	Berechnet	Gefunden
N	17.87	18.01 pCt.

Genau so wie Natriumacetessigäther reagirt Natriumbenzoylessigäther. Die analogen Verbindungen gleichen jenen bis aufs kleinste. Es wird demnächst darüber berichtet werden.

Ausser der Bildung des 7gliedrigen Ringes beabsichtige ich die Sprengung der Azobindung bei den nicht nitrirten Azoacetessigäthern resp. -säuren durch Reduktion zu versuchen. Ich hoffe so zu einem Acetessigäther zu gelangen, in welchem einer der Methylenwasserstoffe durch die Amidogruppe ersetzt ist. Voraussichtlich wird der Versuch beim Phenylazobenzoylessigäther leichter zum Ziele führen.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Lawson für seine eifrige Hülfe bei den in der Toluidinreihe vorgenommenen Versuchen auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank.

529. E. Grevingk: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Metaxylois.

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Nitro- und Amidoderivate der Xylole, Cumole u. s. w.¹⁾ habe ich es auf Veranlassung des Hrn. Professor Nölting übernommen, die höher nitrirten Abkömmlinge des Metaxylois einer erneuerten eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Nitrirung von Metaxylois mittelst eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein sehr reines Metaxylois von Langfeld und Reuter, welches nach Untersuchungen von Nölting und Forel Ortho- und Paraxylois nur in geringen Spuren enthielt.

¹⁾ Die betreffenden Arbeiten werden in einem der nächsten Hefte dieser Berichte ausführlich erscheinen; der Société Industrielle sind sie bereits vorgelegt, aber nur im Auszug veröffentlicht. Ich will hier schon bemerken, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Forel die sechs isomeren Nitroxylöle und Xylidine im Zustande vollkommener Reinheit dargestellt habe, und wir die Xylidine insbesondere in Bezug auf ihre Farbderivate eingehend untersucht haben. Auch die durch Erhitzen der Xylidinechlorhydrate mit Methylalkohol darstellbaren Cumidine (wir erhielten aus den 6 Xylidinen 4 verschiedene) sind bereits untersucht (Nölting).