

**429. R. J. Friswell und A. G. Green: Ueber die Constitution des Diazobenzolanilids (Diazoamidobenzols).**

(Eingegangen am 2. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer im letzten Jahre in dem Journal of the Chemical Society (transactions 1885, 917) veröffentlichten Abhandlung haben wir versucht zu zeigen, dass die Umwandlung des Diazobenzolanilids in das isomere Amidoazobenzol, welche man gewöhnlich der Wirkung des salzsauren Anilins zuschreibt, in der That lediglich durch die anwesende Säure bewirkt wird, welche eine Spaltung des Moleküls in Diazobenzol und Anilin hervorruft; diese beiden Substanzen treten alsdann unter den veränderten Umständen unter Bildung von Amidoazobenzol zusammen. Bei der weiteren Verfolgung dieser Untersuchung schien es von Wichtigkeit, einen Versuch zu machen, um die zweifelhafte Constitution des Diazobenzolanilids und analoger Körper festzustellen, und wir sind jetzt im Stande, einige wichtige Daten über diesen Gegenstand mitzutheilen.

In der bereits erwähnten Abhandlung haben wir die Ansicht von Hrn. Prof. V. Meyer über diese Frage, wie er sie in seiner Note zu einer Abhandlung von A. Sarauw <sup>1)</sup> dargelegt hat, etwas unrichtig angegeben, und wir benutzen diese Gelegenheit, um den Irrthum richtig zu stellen. Obgleich er zugiebt, dass die symmetrische Formel  $C_6H_5--N--N--C_6H_5$  alle bisher bekannten Thatsachen erklärt, so

NH

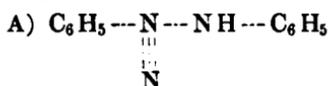
hält er sie doch nicht für wahrscheinlich und meint, dass die unsymmetrische Formel  $C_6H_5--N_2--NHC_6H_5$  mit den Thatsachen ebenso gut in Einklang steht, wenn man eine Wanderung des Wasserstoffatoms (was seiner Ansicht nach durch successive Addition und Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird) annimmt. Im Widerspruch mit unseren Erwartungen haben unsere Versuche gezeigt, dass die symmetrische Formel unhaltbar ist, denn durch Ersetzung des Wasserstoffatoms der NH-Gruppe <sup>2)</sup> durch ein Alkoholradical (diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2447.

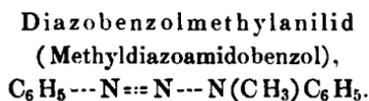
<sup>2)</sup> Einen ähnlichen Beweis suchte Sarauw (Diese Berichte XIV, 2443) zu führen durch Ersetzung des Wasserstoffatoms durch die Carboxylgruppe mittelst Phosgen; aber obgleich seine Schlüsse ganz mit den unsrigen übereinstimmen, so sind die erzielten Resultate doch sehr wenig zufriedenstellende und unabgeschlossene, da er keine Maassregeln traf, um die bei der Reaction gebildete Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, welche in Folge dessen auf das Diazobenzolanilid einwirken musste unter Bildung von Diazobenzol, Anilin, Amidoazobenzol, theerigen Producten u. s. w.

Substitution tritt sehr leicht ein) erhält man Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_5---N_2---NR---C_6H_5$ , welche alle Eigenschaften der ursprünglichen Diazoamidsubstanz besitzen, und die bei der Zersetzung durch überschüssige Säure ein Diazobenzolsalz und ein alkylirtes Anilin,  $C_6H_5NHR$ , liefern.

Es bleibt daher nur noch die Entscheidung zwischen den beiden folgenden Formeln übrig:



Man kann mit Bestimmtheit voraussetzen, dass in einem Körper von der Constitution A das ausserhalb der Kette befindliche Stickstoffatom bei der Reduction leicht als Ammoniak abgespalten werden müsste unter Bildung von Hydrazobenzol,  $C_6H_5 \cdot NH---NH---C_6H_5$ ; nun wird aber Diazobenzolanilid im Gegentheil durch alkalische Reduktionsmittel kaum angegriffen; selbst wenn man zu seiner alkoholischen Lösung einen grossen Ueberschuss von metallischem Natrium zusetzt, bleibt der grösste Theil unverändert, nur eine Spur von Ammoniak wird entwickelt und Hydrazobenzol konnte nicht aufgefunden werden. Diese Thatsachen lassen nur geringen Zweifel, dass dem Diazobenzolanilid die gewöhnlich als richtig angenommene Constitutionsformel  $C_6H_5---N::N---NH---C_6H_5$  zukommt.



30 g Natrium werden in 300 ccm absoluten Alkohols gelöst und dieser Flüssigkeit eine heisse Lösung von 200 g Diazobenzolanilid in 500 ccm absoluten Alkohols zugesetzt. Wenn die Mischung fast erkaltet ist, fügt man ihr 170 g Methyljodid zu; sofort beginnt eine heftige Reaction, welche man durch ein- bis zweistündiges Erhitzen zu Ende führt. Die Hälfte des Alkohols wird abdestillirt und das Reactionsproduct durch Zusatz von Wasser zu dem Rückstande als ein schweres Oel (200 g) gefällt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium bildet es eine tiefgelbe, ölige Flüssigkeit, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und da sie nicht mit Wasserdampf flüchtig ist und beim Erhitzen explosionsartige Zersetzung erleidet, auch keine weitere Reinigung zulies. Durch überschüssige, kalte Salzsäure wird der Körper in Methylanilin und Diazobenzol zerlegt, welches letzteres sich leicht in der Lösung auffinden lässt und beim Erhitzen der Mischung als Phenol auftritt. 100 g des Methylderi-

vates wurden zu 200 ccm heisser Salzsäure in Portionen zugesetzt; nachdem die heftige Reaction vorüber war, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und mit überschüssiger Natronlauge destillirt.

Das rohe Methylanilin (40 g) wurde aus dem Destillat abgeschieden und mit alkoholischem Schwefelkohlenstoff und etwas Kalihydrat digerirt zur Entfernung von beigemengten Spuren von Anilin. Es siedete dann constant bei 192—193° uncorr. Sein Platinchloriddoppelsalz gab bei der Analyse:

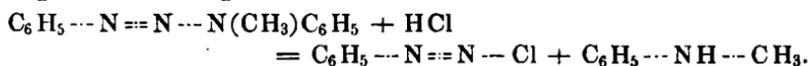
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_6H_5NHCH_3, HCl)_2 PtCl_4$
Pt	31.11	31.19	31.32	31.52 pCt.

Das Acetylderivat, welches beim Erhitzen der Base mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid erhalten wird, krystallisirt in schönen, langen, weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln von dem constanten Schmelzpunkt 101° uncorr.

Der alkalische Rückstand, von welchem das Methylanilin abdestillirt war, enthält Phenol, welches durch Ansäuern und darauf folgende Destillation isolirt wurde.

Es wurde identificirt durch Ueberführung in Tribromphenol,  $C_6H_2Br_3OH$ , welches feine, weisse Nadeln von dem richtigen Schmelzpunkt 96° uncorr. bildete.

Das Diazobenzolmethylanilid wird also durch Säuren gemäss folgender Gleichung zersetzt:



Diazobenzolbenzylanilid  
(Benzyl diazoamidobenzol),  
 $C_6H_5---N \equiv N---N(C_7H_7)C_6H_5.$

30 g Natrium wurden wie vorher in 300 ccm absoluten Alkohols gelöst, eine heisse Lösung von 200 g Diazobenzolanilid in 500 ccm Alkohol zugesetzt und diese Mischung alsdann ein bis zwei Stunden lang mit 140 g Benzylchlorid erhitzt.

Das Reactionsproduct wird beim Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung als ein Oel niedergeschlagen, welches beim Erkalten fest wird; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird es fast rein erhalten (200 g). Beim Krystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aceton erhält man es in schönen, gelben Nadeln, welche den constanten Schmelzp. 81° uncorr. zeigen; es ist sehr leicht löslich in Aceton, mässig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; beim Erhitzen erleidet es explosionsartige Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$
N	14.87	14.63 pCt.

Durch gelindes Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure wird es in Benzylanilin und Diazobenzol gespalten; das letztere tritt bei Anwendung von heisser Salzsäure als Phenol auf. 50 g des Benzyl-derivates wurden zu 200 ccm von fast bis zum Sieden erhitzter Salzsäure langsam zugesetzt; nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene chlorwasserstoffsäure Benzylanilin von der sauren Flüssigkeit, welche das Phenol enthält, abfiltrirt. Das Phenol wurde gewonnen durch Verdünnen und Destillation der Flüssigkeit und wurde wie vorher identificirt durch Ueberführung in Tribromphenol, welches bei 96° uncorr. schmolz.

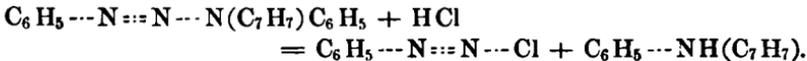
Das rohe salzsaure Benzylanilin wurde basisch gemacht und abdestillirt (Ausbeute 20 g). Die Base bildet eine gelbliche, krystallinische Masse, welche bei 33° uncorr. schmilzt und über 360° siedet. Das Hydrochlorat krystallisirt in weissen Platten, wird durch Wasser zersetzt und schmilzt bei 203° uncorr.

	Gefunden	Ber. für (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )NH, HCl
N	6.0	6.38 pCt.

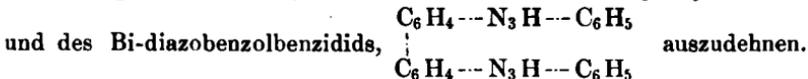
Das Platindoppelsalz bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168° uncorr., die ziemlich leicht in Wasser löslich sind.

	Gefunden	Ber. für [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )NH, HCl] <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Pt	25.14	25.23 pCt.

Diazobenzolbenzylanilid wird also durch überschüssige Säure gemäss folgender Gleichung zersetzt:



Wir beabsichtigen verschiedene andere substituirte Abkömmlinge des Diazobenzolanilids darzustellen und diese Untersuchung auch auf die Entscheidung über die Constitution des Diazobenzol-*p*-toluids und des *p*-Diazotoluolanilids, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>---N<sub>3</sub>H---C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, (welche gegenwärtig für identisch gehalten werden), sowie über die des Tetrazodiphenyldianilids



Wir möchten das genannte Arbeitsgebiet nach dieser Richtung hin für einige Zeit als reservirt betrachtet wissen.

Zum Schluss sprechen wir Hr. Prof. Meldola unsern Dank aus, da wir einem Gespräch mit demselben die erste Idee zu der dargelegten Untersuchung verdanken.

Atlas Works, Hackney Wick, London, 29. Juni 1886.