

den Tetrazoverbindungen, sowie das Tetrazodiphenyl, wie der Eine¹⁾ von uns gezeigt hat, die Eigenschaft besitzen, zunächst mit einem Molekül eines Phenols oder Amins zu Substanzen zusammenzutreten, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und daher befähigt sind, noch mit einem zweiten Molekül eines von dem zuerst angewandten gleichen oder verschiedenen Amins oder Phenols sich zu vereinigen,

Im letzteren Falle entstehen dann sogenannte gemischte Azofarbstoffe.

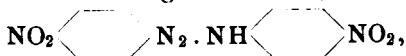
Mühlheim a. M., Chemische Fabrik von A. Leonhardt & Co. und Berlin, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, im December 1886.

680. R. Meldola und F. W. Streatfield: Ueber die Structur der Azo- und Diazoderivate.

(Eingegangen am 20. December.)

1. Diazoamidverbindungen.

In einem Berichte, welcher kürzlich in »The Journal of the Chemical Society« (Transactions, 1886 p. 624)²⁾ veröffentlicht wurde, haben wir bewiesen, dass das Wasserstoffatom der N_2 .NH-Gruppe in den Diazoamidverbindungen leicht durch Alkylradicale ersetzt werden kann; wir beschrieben das Aethylderivat von Paradinitrodiazoamidobenzol als Typus der so bereiteten Verbindungen. In dem vorliegenden Berichte veröffentlichen wir die Resultate der Ausdehnung unserer Experimente auf andere Diazoamidverbindungen. Diese Experimente haben wir in der Hoffnung unternommen, einiges Licht auf den Mechanismus der Reaction werfen zu können, welche stattfindet, wenn diese Verbindungen mittelst Säuren zersetzt werden. Unter den in Bezug auf diese Zersetzungen in Betracht genommenen Punkten war der, welcher sich auf eine mögliche intermoleculare Verschiebung in der N_2 .NH-Gruppe bezog, wenn man die Verbindungen mit Salzsäure erhitzt. Wenn man die Formel der in unserem letzten Berichte beschriebenen Verbindungen betrachtet,



¹⁾ Diese Berichte XVII, 462.

²⁾ Seit dem Veröffentlichen dieses Berichtes hat Herr Dr. Griess die Güte gehabt, uns darauf aufmerksam zu machen, dass eine der von uns beschriebenen Verbindungen i. e. Paradinitrodiazoamidobenzol, schon vor 24 Jahren von ihm erhalten worden war. Ann. Chem. Pharm. 121, 271.

so wird man einsehen, dass diese Frage nicht durch die Zersetzung eines solchen Körpers erledigt werden konnte, denn da die beiden Seiten des Moleküles symmetrisch sind, so stehen uns keine Mittel zur Verfügung, um unter den Zersetzungsproducten den an die N_2 -respective NH -Gruppe gebundenen Benzolkern zu erkennen. Deshalb waren unsere ersten Versuche dahin gerichtet, gemischte unsymmetrische Diazoamidverbindungen zu bereiten, in welchen die beiden Hälften des Moleküls nach der Zersetzung wiedererkannt werden konnten.

I. Die Einwirkung des Metanitrodiazobenzolchlorids auf Paranitranilin.

Metanitrilanilin (1 Molekül) wurde in der nöthigen Menge verdünnter Salzsäure aufgelöst und diazotirt durch Hinzufügung einer Natriumnitritlösung (1 Molekül) zu der kalten Lösung. Die Lösung des Diazochlorids wurde alsdann zu einer kalten verdünnten Lösung von salzsaurem Paranitranilin (1 Molekül) zugefügt. Ein hellgelber Niederschlag fing sogleich an sich abzusetzen, und nachdem die Lösung 12 Stunden lang gestanden hatte, wurde derselbe gesammelt und mit Wasser gewaschen, bis er säurefrei war. Sodann wurde er durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem er etwas löslicher ist als die isomere Paradinitroverbindung, gereinigt.

Die reine Substanz wurde erhalten durch langsames Krystallisiren aus der alkoholischen Lösung in Form von gelben Nadeln, welche bei $211^{\circ} C.$ unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

Durch Verbrennung erhielten wir folgende Resultate:

I. 0.1568 g gaben 0.2892 g Kohlensäure und 0.0460 g Wasser.

II. 0.1048 g gaben 0.1916 g Kohlensäure und 0.0301 g Wasser.

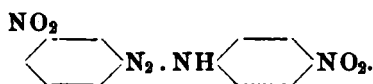
III. 0.0786 g im luftleeren Raume verbrannt gaben 16.9 ccm Stickstoff bei 16.5° und 738.4 mm Barom.

IV. 0.1120 g im luftleeren Raume verbrannt gaben 24.2 ccm Stickstoff bei 17.5° und 736.4 mm Barom.

Berechnet		Gefunden			
für $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$		I.	II.	III.	IV.
C	50.17	50.30	49.86	—	— pCt.
H	3.13	3.25	3.19	—	— „
N	24.39	—	—	24.28	24.22 „

In ihren allgemeinen Eigenschaften gleicht diese Substanz der isomeren Paradinitroverbindung, jedoch hat sie einen nicht so sauren Charakter, da sie in heissen, wässerigen, alkalischen Lösungen weniger löslich ist. Ihre Lösung in Natron- oder Kalilauge hat eine nicht so rein magentarothe Farbe, sondern eine mehr Orangenuance, als es bei dem Isomeren der Fall ist.

Ihrer Bildung gemäss dürfte sie folgende Formel besitzen:



Ueber diesen Punkt werden wir jedoch in einem späteren Theil dieses Berichtes mehr zu sagen haben. Wird der Körper gänzlich reducirt, so erhält man eine Mischung von Meta- und Paraphenylen-diamin.

Zersetzung mittelst Salzsäure.

Von der Substanz wurde ein Theil in einer geschlossenen Glasröhre mit einem Ueberschuss von Salzsäure im Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Als man die Röhre öffnete, strömte Stickstoff aus. Die Salzsäurelösung wurde filtrirt, um ein dunkles, harziges Zersetzungsproduct auszuschcheiden. Als dieses Zersetzungsproduct der Dampfdestillation unterworfen wurde, ging ein öliges Destillat über, welches beim Stehen langsam zu einer krystallinischen mit Oel gemischten Masse erstarrte. Die Krystalle wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und alsdann als Paranitrochlorbenzol erkannt.

Das Oel erwies sich als eine Mischung von Meta- und Paranitrochlorbenzol. Der nach der Dampfdestillation bleibende Rückstand krystallisirte nicht und enthielt keine phenolartige Substanz. Es ergab sich, dass die salzsaure Lösung, von dem harzigen Producte getrennt, eine Mischung von Para- und Metanitrilanilin enthielt; dieselben wurden durch fractionirte Krystallisation aus Wasser geschieden und durch ihren Schmelzpunkt und andere Eigenschaften identificirt. Die Mischung der Nitriline wurde erkannt durch vollständige Reduction und spätere Oxydation, wodurch eine blaue Farbe (»Indamin«) sogleich entwickelt wird, welche jedoch beim Kochen in eine rothe übergeht. Diese Methode, eine Mischung von Meta- und Paranitrilanilin zu identificiren, hat sich als sehr zweckmässig erwiesen, und ist dieselbe während der gegenwärtigen Untersuchung benutzt worden.

Aethylderivat.

Die Verbindung wurde hergestellt, indem man das Kaliumsalz der Dinitrodiazoamidoverbindung, in Alkohol aufgelöst, mit der theoretischen Menge Jodäthyl auf eine in unserem früheren Berichte angegebene Weise behandelte. Die Aethylirung geht sehr leicht von Statten, und man erhält nach Umkrystallisiren aus Alkohol das Aethylderivat in Form von kleinen, gelben Nadeln, die bei 148° schmelzen, zu gleicher Zeit aufschäumen und sich zersetzen.

I. 0.1453 g gaben 0.2836 g Kohlensäure und 0.0564 g Wasser.

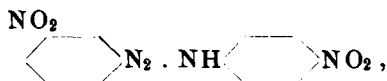
II. 0.0940 g mit Kupferoxyd im luftleeren Raume verbrannt gaben 18.9 ccm Stickstoff bei 18.5° C. und 735.2 mm Barom.

für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	53.33	53.22	— pCt.
H	4.12	4.31	— „
N	22.22	—	22.39 „

Was das Aussehen und die allgemeinen Eigenschaften der Substanz anbetrifft, so gleicht sie ihrem Isomeren, dessen Schmelzpunkt bei 192° liegt, wie es schon in unserem früheren Berichte beschrieben ist. Wenn sie mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade 3 bis 4 Stunden lang erhitzt wird, so wird sie in Stickstoff und ein harziges Product zersetzt, während basische Verbindungen in der sauren Lösung zurückbleiben. Das harzige Product, sowie dasjenige, welches durch die Zersetzung der ursprünglichen Substanz erhalten wurde, lieferte, als es der Dampfdestillation unterworfen wurde, eine ölige Mischung, welche aus Meta- und Paranitrochlorbenzol bestand. Die saure Lösung enthielt eine Mischung von Aethylmeta- und Aethylparanitranilin. Das Vorhandensein dieser beiden Modificationen wurde durch Reduction zu den correspondirenden Aethyldiaminen bestätigt, die Lösung wurde bereits durch die Einwirkung der Luft schnell blau und gab einen tiefblauen Niederschlag auf Zugabe von Kaliumdichromat, welcher beim Kochen roth wurde. Eine Lösung von gemischten Aethyldiaminen, für den Vergleich bereitet, zeigte alle eben beschriebenen Eigenschaften. Was die Structur des Aethylderivats anbelangt, so werden wir über diesen Punkt später noch einige Bemerkungen zu machen haben.

II. Zersetzung der Diazobenzolchloride durch Salzsäure.

Obgleich die Resultate, die man durch die Zersetzung der Verbindung erhalten hat, welche ihrer Bildung gemäss folgende Formel haben dürfte:



ganz mit den Resultaten früherer Forscher übereinstimmen ¹⁾, so widersetzen sich dieselben doch der Meinung, dass die Wirkung der Salzsäure so einfach ist, wie sie beim ersten Blick erscheinen dürfte. Die Thatsache, dass Mischungen von Para- und Metanitrochlorbenzol und von Meta- und Paranitranilin erhalten wurden, scheint bestimmt

¹⁾ Griess, Diese Berichte VII, 1619. Nölting und Binder, Bull. Soc. Chim. XLII, 336.

dahin zu deuten, dass eine intermolekulare Umlagerung in der N_2NH -Gruppe vorgeht, da die möglichst einfache Art der Zersetzung zu dem Glauben führt, dass die Hauptzersetzungsproducte Metanitrochlorbenzol und Paranitranilin sein würden, oder Metanitranilin und Paranitrochlorbenzol, welches der Fall sein würde, wenn eine isomere Transformation stattfinden sollte. Es schien daher an dieser Stelle der Operationen von Interesse zu sein, die Wirkung von Salzsäure auf die diazotirten Nitraniline per se und in Gegenwart von ähnlichen und unähnlichen Nitranilinen zu studiren.

1. Paranitranilin wurde auf dem gewöhnlichen Wege diazotirt und mit Ueberschuss von Salzsäure in Gegenwart einer gleichen Menge Paranitranilin in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade erhitzt. Die Zersetzungsproducte waren Stickstoff, Paranitrochlorbenzol und Paranitranilin.
2. Metanitranilin auf ähnliche Weise diazotirt und in Gegenwart von Metanitranilin erhitzt, gab Mitanitrochlorbenzol und Metanitranilin.
3. Metanitranilin diazotirt und mit Salzsäure in Gegenwart eines gleichen Gewichtes Paranitranilin erhitzt gab eine Mischung von Meta- und Paranitrochlorbenzol und Meta- und Paranitranilin.

Es muss bemerkt werden, dass bei diesen Versuchen das Erhitzen der Röhren sobald wie möglich nach dem Diazotiren der Nitraniline und der Mischung ihrer Lösungen angefangen wurde; ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure war immer vorhanden, damit sich die Diazoamidverbindungen in keinem Falle ausschieden. Jedoch waren die Zersetzungsproducte genau denjenigen gleich, welche man von den correspondirenden Diazoamidverbindungen erhalten hatte, deshalb scheint es wahrscheinlich, dass diese Producte in der That die erste Stufe in einer Reihe von Reactionen bilden, welche in den geschlossenen Glassröhren stattfinden.

III. Metadinitrodiazoamidobenzol.

Diese Verbindung, zuerst von Griess¹⁾ erhalten, wurde durch Einwirkung von 1 Molekül Natriumnitrit auf 2 Moleküle Metanitranilin in verdünnter salzsaurer Lösung dargestellt. Die Substanz scheidet sich als gelbweisser, flockiger Niederschlag aus, welcher, nachdem er gesammelt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt worden, in der Form von strohgelben Nadeln bei 194° (195.5° Griess) ohne Zersetzung schmelzend, erhalten wurde.

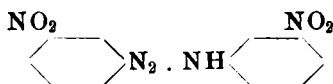
I. 0.1066 g in luftleerem Raume mit Kupferoxyd verbrannt gab 22.9 ccm Stickstoff bei $17.5^{\circ} C.$ und 746.7 mm Barom.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 121, 272.

II. 0.0889 g. in luftleerem Raum mit Kupferoxyd verbrannt gab 19 cem Stickstoff bei 16.5° C. und 747.4 mm Barom.

Berechnet	Gefunden	
für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	I.	II.
N 24.39	24.42	24.43 pCt.

Diese Verbindung unterscheidet sich von den Dipara- und unsymmetrischen Isomeren durch ihren viel geringeren sauren Charakter. Sie ist in heissen, wässerigen Lösungen der Alkalien ganz unlöslich, löst sich dagegen in alkoholischen Kali- und Natronlösungen mit orangebrauner Farbe. Das Kaliumsalz scheidet sich beim Erkalten aus der alkoholischen Kalilösung in Form von braunen, glänzenden Krystallen ab. Die Verbindung hat die folgende Structur:

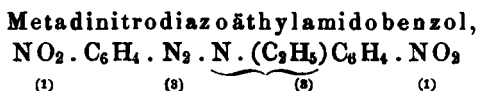


Ihrer Bildung gemäss dürfte man erwartet haben, dass diese Verbindung mit der von Hallmann¹⁾ beschriebenen identisch wäre, was jedoch durchaus nicht der Fall ist. Dieser Forscher behauptet, dass seine Substanz bei 175—176° ohne Zersetzung schmelze; dass sie sich mit Schwierigkeit in Alkohol löse und in Essigsäure unlöslich sei. Ferner bemerkt er, dass die Substanz nicht durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzbar sei, nicht einmal bei 130° in der geschlossenen Röhre, und dass sie keine der Eigenschaften eines Diazokörpers besitze. Unser Körper unterscheidet sich ausserdem im Schmelzpunkte von jenem und ist noch dazu ziemlich löslich in Alkohol und leicht löslich in Essigsäure, auch ist er leicht mittelst Salzsäure zersetzbar, sogar bei gewöhnlichem Luftdrucke, wenn er mit der concentrirten Säure erhitzt wird, zersetzt sich aber gänzlich, wenn die Operation bei 100° in geschlossener Röhre stattfindet.

Die Zersetzungsproducte sind Metanitrochlorbenzol und Metanitranilin; es scheint keine phenolartige Substanz gebildet zu werden. Hallmann erhielt seine Verbindung aus einem Rückstände bei der Darstellung von salpetersaurem Metanitrodiazobenzol. Um zu sehen, ob die Anwendung von Salpetersäure anstatt Salzsäure die Natur des Productes beeinflussen würde, wiederholten wir den Versuch mit eben diesem Unterschiede, jedoch war das einzige Resultat eine geringere Menge desselben Productes, welches wir bei unserem ersten Versuche erhielten. Dadurch, dass wir in alkoholischer Lösung arbeiteten, wie es von Hallmann empfohlen wird, haben wir eine geringe Menge einer röthlichbraunen Verbindung erhalten, welche bei 175—176° schmilzt und mit der von dem Verfasser beschriebenen Substanz in ihren

¹⁾ Diese Berichte IX, 390.

Eigenschaften übereinstimmt. Diese ist, wie er vermuthet, wahrscheinlich eine Amidoazoverbindung, und wir hoffen bei einer späteren Gelegenheit ihre Untersuchung wiederaufnehmen zu können.



Diese Verbindung wird aus der Vorhergehenden gebildet durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz in der schon vorher beschriebenen Weise. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie kleine, undurchsichtige, weissgelbe Nadeln, welche bei 119° schmelzen.

0.1435 g gaben 0.2809 g Kohlensäure und 0.0508 g Wasser.

Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₄	Gefunden
C 53.33	53.38 pCt.
H 4.12	3.93 „

Das Aethylderivat liefert bei der Zersetzung durch Salzsäure Aethylmetanitränilin und Metanitrochlorbenzol. Diese Zersetzung kann bei normalem Luftdruck durch einfaches Kochen mit der concentrirten Säure in einem Kolben ausgeführt werden, jedoch geht die Reaction vollständiger und schneller in geschlossener Röhre bei 100° von statten. Aethylmetanitränilin wurde durch seinen Schmelzpunkt (59—60°) und durch seine Umwandlung zu seinem Nitrosamin (Smp. 47°) identificirt. Diese beiden Verbindungen sind kürzlich von Nölting und Stricker¹⁾ hergestellt worden.

IV. Die Identität der gemischten Diazoamido-Verbindungen.

Nach der von Griess²⁾ gemachten originalen Entdeckung der wichtigen Thatsache, dass die Verbindung, welche durch Einwirkung von diazotirtem Bromanilin auf Anilin gebildet wird, mit derjenigen identisch ist, welche entsteht, wenn diazotirtes Anilin auf Bromanilin einwirkt, hat man allgemein zugegeben, dass gemischte Diazoamidoverbindungen des Typus XN₂.NH.Y identisch sind, gleichgültig ob X oder Y zuerst diazotirt wird. Zu diesem erwähnten Beispiele fügt Griess noch Folgendes hinzu: Die Diazoamidoverbindung, welche durch Einwirkung von Diazobenzol auf Toluidin entsteht, ist gleich der, welche man durch Einwirkung von Diazotoluol auf Anilin herstellt. Die Verbindung, welche gebildet wird, indem man Diazobenzol auf Amidobenzoësäure einwirken lässt, ist mit der Substanz identisch, welche entsteht, wenn Diazobenzoësäure auf Anilin einwirkt.

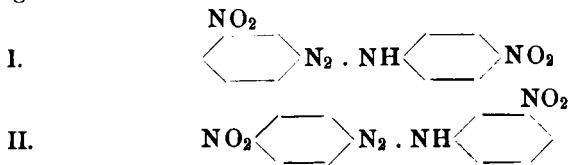
¹⁾ Diese Berichte XIX, 546.

²⁾ Diese Berichte VII, 1619.

Die Identität dieser Körper ist nicht nur durch die Aehnlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften bewiesen, sondern auch dadurch, dass sie dieselben Zersetzungsproducte liefern, und Sarauw¹⁾ hat gezeigt, dass sie gleiche Producte liefern, wenn man sie mit Phosgen behandelt. Weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Resultate ist durch Nölting und Binder²⁾ gegeben.

Den vorher genannten Behauptungen zufolge hätte man erwarten dürfen, dass die Verbindung, welche durch Einwirkung von Paranitrodiazobenzolchlorid auf Metanitränilin gebildet wird, mit derjenigen identisch sein würde, welche durch Vereinigung von Metanitrodiazobenzolchlorid und Paranitränilin entsteht, nämlich mit der Verbindung, welche schon vorher in diesem Berichte beschrieben worden ist. Diese Annahme ist durch den Versuch bestätigt worden. Wenn man eine diazotirte Lösung von Paranitränilin mit einer verdünnten Lösung von salzsaurem Metanitränilin mischt, so sondert sich langsam ein voluminöser, gelber Niederschlag ab, und dieser bildet, nachdem er gereinigt worden ist, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 211° liegt und welche durch Zersetzung mittelst Salzsäure eine Mischung von Meta- und Paranitrochlorbenzol und von Meta- und Paranitränilin geben. Sein Aethylderivat schmilzt bei 148° und liefert nach seiner Zersetzung mittelst Salzsäure eine Mischung der Nitrochlorbenzole und der beiden Aethylniträniline und zeigt also vollständig die Identität dieses Körpers mit dem zuvor beschriebenen.

Gemäss der Bildung dieser Verbindungen sind zwei Formeln möglich



Isomere Transformation muss deshalb in einer der beiden Herstellungsmethoden stattfinden, und die Entscheidung zwischen den beiden Formeln würde deshalb zu der wichtigen Folgerung führen, an welchen Kern die N₂-Gruppe sich schliesslich gebunden hat. Um weiteres Licht auf diesen Punkt zu werfen, haben wir die Wirkung der diazotirten Niträniline auf Aethylniträniline studirt.

1. Einwirkung des diazotirten Metanitränilins auf Aethylparanitränilin.

Metanitränilin (1 Mol.) wurde auf gewöhnliche Weise diazotirt und die Lösung mit der nöthigen Menge in Salzsäure gelösten Aethyl-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2442.

²⁾ Bull. Soc. Chim. XLII, 336.

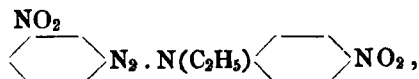
paranitrilanilins gemischt. Nachdem die Mischung etwa 14 Stunden lang gestanden hatte, sonderte sich ein voluminöser, gelber Niederschlag ab. Derselbe wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen, bis er von Säure frei war, und sodann durch Alkohol vom Wasser befreit. Nach der Krystallisation aus kochendem Alkohol, in dem die Substanz nur schwer löslich ist, erhielt man sie in der Form von gelben Nadeln, welche bei 174—175° schmelzen.

0.1954 g gaben 0.3824 g Kohlensäure und 0.0770 g Wasser.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$	
C	53.33	53.37 pCt.
H	4.12	4.37 »

Demzufolge ist diese Verbindung isomer mit der in einem früheren Theil dieses Berichtes beschriebenen, deren Schmp. bei 148° liegt.

Ihre Formel ist aller Wahrscheinlichkeit nach:



welche Formel mit derjenigen des Aethylderivats von No. I übereinstimmt. Wenn dieser Körper durch conc. Salzsäure zersetzt wird, so liefert er Aethylparanitrilanilin und Metanitrochlorbenzol, und so unterscheidet er sich von seinem Isomeren, das bei 148° schmilzt und unter gleichen Bedingungen eine Mischung der beiden Nitrochlorbenzole und der beiden Aethylnitrilaniline giebt. Nach vollständiger Reduction und Oxydation giebt er die intensive blaue Farbe, welche den Indaminen charakteristisch ist.

2. Einwirkung des diazotirten Paranitrilanilins auf Aethylparanitrilanilin.

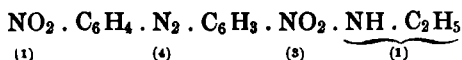
Nachdem die Lösungen in der gewöhnlichen Weise gemischt worden waren, sonderte sich ein voluminöser, gelber Niederschlag ab, welcher nach Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, gelbe Nadeln bildete, deren Schmelzpunkt bei 192° lag, übereinstimmend mit dem in unserem früheren Berichte beschriebenen Paradinitrodiazoäthylamidobenzol¹⁾.

3. Einwirkung des diazotirten Paranitrilanilins auf Aethylmetanitrilanilin.

Der gelbe Niederschlag, welcher sich bildet, nachdem die gemischten Lösungen eine Zeit lang gestanden, wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, in welchem er nur schwer löslich ist. Man erhält ihn alsdann in der Form von orangerothern Nadeln, welche

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. XLIX, 630.

bei 187° schmelzen. Aussehen und Eigenschaften zeigen, dass diese Substanz wahrscheinlich eine Amidoazoverbindung ist, vielleicht von der Formel:



Unter keinen Umständen ist es uns gelungen, eine Diazoäthylamidoverbindung durch Einwirkung von diazotirtem Paranitranilin auf Aethylmetanitrilanin zu erhalten. Der Niederschlag ist immer durch eine gewisse Menge Paradinitrodiazoamidobenzol verunreinigt, welches man mittelst einer alkoholischen Kalilösung ausziehen kann, und der also hinterlassene Körper ist nach Umkrystallisiren aus Alkohol dem Aussehen nach ganz verschieden von allen Diazoäthylderivaten, mit welchen wir bekannt sind. Das deutliche Färbungsvermögen dieser Substanz verbunden mit der Thatsache, dass ihr Schmelzpunkt bedeutend höher ist, als derjenige der unsymmetrischen Verbindung:



welche in dem vorhergehenden Versuche (1) erhalten wurde, lassen es höchst wahrscheinlich erscheinen, dass wir hier eine wahre Amidoazoverbindung vor uns haben, und wir gedenken diese Substanz einer späteren Untersuchung zu unterwerfen.

4. Einwirkung von diazotirtem Metanitrilanin auf Aethylmetanitrilanin.

Die Lösungen wurden wie früher gemischt; beim Stehen setzte sich ein harzartiger Körper ab, welcher, nachdem er mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt worden war, die Form von kleinen, undurchsichtigen, weissgelben Nadeln annahm, die bei 119° schmolzen, und deshalb mit demjenigen Körper identisch war, welcher, wie schon früher gesagt, durch directe Aethylirung des Metadinitrodiazoamidobenzols erhalten wurde.

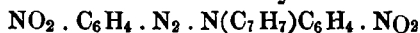
Die genaue Bedeutung dieses Versuches wird später in Betracht gezogen werden. Hier kann in Bezug auf das in Versuch (3) erhaltene Product erwähnt werden, dass wenn Aethylnitrilanin (meta-) die Parastellung zu der —NH.C₂H₅— Gruppe einnimmt, oft jede Facilität für die Bildung einer Amidoazoverbindung bietet. Mit dieser Substanz haben wir einige vorläufige Versuche gemacht, um zu sehen, in wie fern sie sich von ihrem in Versuch (1) erhaltenen Isomeren unterscheidet, welches Letztere bei 174°—175° schmilzt. Wir fanden, dass durch vollständige Reduction und Oxydation dieselbe eine violette Farbe lieferte, welche von der rein blauen Farbe der Indamin-Reaction sehr verschieden war. Es ist möglich, dass diese Farbe von der Oxydation einer Mischung von Paradiamidobenzol und Aethyltriamidobenzol herrührt, jedoch verlangt dieser Punkt noch eine

weitere Untersuchung. Die Substanz wird leicht von Säuren zersetzt, dort haben wir die Zersetzungsproducte noch nicht näher untersucht. Wenn eine nähere Untersuchung die Ansicht bestätigen sollte, dass diese Substanz eine Amidoazoverbindung ist, so wird man sie unter die schon früher von einem der Verfasser beschriebenen β -Naphthylaminazoderivate¹⁾ zu zählen haben, welche nach Lawson²⁾ sich wie Diazoverbindungen verhalten, wenn man sie durch Säuren zersetzt.

V. Benzyl-Derivate.

Um die weitere Anwendbarkeit der in unserem früheren Berichte beschriebenen Methode zu probiren, haben wir unsere Versuche erweitert durch Herstellung der Benzylderivate der zuvorbeschriebenen Diazoamidverbindungen. Diese Derivate sind leicht durch Kochen der alkoholischen Lösungen der Kalisalze mit der erforderlichen Menge Benzylchlorid zu erhalten, nur muss man darauf achten, dass die alkoholische Lösung nicht zu verdünnt ist, sonst wird ein Theil des Benzylchlorids direct durch das Alkali zersetzt und die erhaltene Menge des Benzylderivats dadurch verkleinert. Die Benzylirung ist gewöhnlich in 2—3 Stunden vollständig.

1. Paradinitrodiazobenzylamidobenzol,



(1) (4) (4) (1)

Es wird durch Benzylirung der Paradinitrodiazoamidverbindung gebildet; es ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 187° schmelzen. Die Substanz ist in Benzol leicht löslich; eine Probe, aus diesem Lösungsmittel krystallisirt, hatte den Schmelzpunkt 190°.

0.0675 g im luftleeren Raume mit Kupferoxyd verbrannt gaben 10.8 ccm Stickstoff bei 14.7° und 764.3 mm Bar.

Ber. für C ₁₉ H ₁₅ N ₅ O ₄	Gefunden
N 18.57	18.87 pCt.

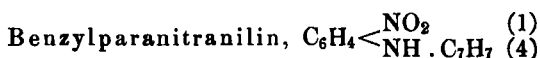
Wenn man die Substanz mit concentrirter Salzsäure in geschlossener Röhre auf dem Wasserbade 3—4 Stunden lang erhitzt, so findet die Zersetzung in derselben Weise statt, wie es bei dem Aethylderivat der Fall war. Der Inhalt der Röhre bestand aus einer klaren Flüssigkeit, welche silberglänzende, laminirte Krystalle enthielt, und aus einer röthlichen, harzartigen Substanz.

Die Krystalle bestanden aus salzsaurem Benzylparanitranilin, jedoch blieb der grösste Theil dieser Substanz in dem harzartigen Zersetzungsproduct infolge seiner schwach basischen Eigenschaften zu-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. XLIII, 430 und XLV, 116.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 796.

rück. Das harzartige Product lieferte, der Dampfdestillation unterworfen, Paranitrochlorbenzol, und aus dem Rückstande wurde das Benzylnitranilin durch verdünnte Essigsäure (gleiche Theile Säure und Wasser) gelöst; beim Erkalten krystallisirt es aus.

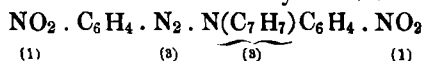


bildet nach Reinigung durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol goldgelbe Platten, welche leicht in Alkohol löslich sind und bei 142° — 143° schmelzen. Es ist eine sehr schwache Base und bildet kein Platinsalz. Man erhielt das Nitrosamin durch Hinzufügung der nöthigen Menge Natriumnitrit zu der Lösung der Substanz in Alkohol und verdünnter Salzsäure. Nach Verdünnung mit Wasser scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher, nachdem er gesammelt und mit Wasser gewaschen, aus verdünntem Alkohol und dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wurde. Er bildet flache, strohgelbe, silberglänzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol und Benzol leicht löslich sind und bei 107.5° schmelzen.

0.0994 g im luftleeren Raume mit Kupferoxyd verbrannt gaben 14.1 ccm Stickstoff bei 16.5° und 752.2 mm Bar.

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{NO})\text{C}_7\text{H}_7$	Gefunden
N 16.34	16.32 pCt.

2. Metadinitrodiazobenzylamidobenzol,



Diese Substanz aus der correspondirenden Diazoamido-Verbindung gebildet, krystallisirt aus ihrer alkoholischen Lösung in blassgelben Nadeln, welche in der Flüssigkeit in brillanten prismatischen Farben glänzen. Es ist löslicher in Alkohol als sein vorhergehend beschriebenes Isomeres und, gleich dem Letzteren, löst es sich leicht in Benzol, sein Schmelzpunkt liegt bei 142° .

0.1659 g gaben 0.3680 g Kohlensäure und 0.0620 g Wasser

Ber. f. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_4$	Gefunden
C 60.48	60.49 pCt.
H 3.97	4.15 »

Durch Zersetzung mittelst Salzsäure liefert es Metanitrochlorbenzol und Benzylmetanitranilin. Letzteres ist mehr basisch als die correspondirende Para-Verbindung und kann aus dem Inhalt der Röhre mittelst warmer Salzsäure gelöst werden; das Chlorhydrat sondert sich alsdann beim Kühlen in der Form von grossen, silberglänzenden Platten aus. Wenn man die freie Base aus verdünntem Alkohol langsam krystallisiren lässt, so bildet sie sehr prächtige, goldgelbe La-

mellen, welche bei 107° schmelzen. Die trockenen Krystalle sind in hohem Grade elektrisch.

Das Nitrosamin $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ N(NO)C_7H_7 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (3) \end{matrix}$ wird leicht durch Zufügung von Natriumnitrit zur Lösung der Substanz in Essigsäure gebildet und setzt sich nach Verdünnung mit Wasser als ein dickflüssiges Oel ab, welches beim Stehen nicht fest wird.

3. Benzylderivat der unsymmetrischen Dinitro-diazoamido-Verbindung.

Zur Bestätigung der Resultate, welche durch Einwirkung des Jodäthyls erhalten wurden, haben wir durch sorgfältigen Vergleich gefunden, dass das Benzylderivat der Verbindung, welche durch Einwirkung von diazotirtem Metanitrilanin auf Paranitrilanin entsteht, mit dem Benzylderivat der Verbindung identisch ist, welche man erhält, wenn Metanitrilanin mit diazotirtem Paranitrilanin behandelt wird. Die Substanz ist fast unlöslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Benzol. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus dem letztgenannten Lösungsmittel bildet sie mikroskopische gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 180° liegt.

0.2067 g im luftleeren Raume mit Kupferoxyd verbrannt gaben 32.8 ccm Stickstoff bei 14° und 748.5 mm Bar.

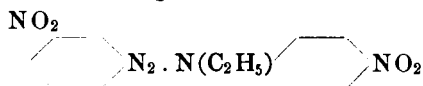
Ber. f. $C_{19}H_{15}N_5O_4$	Gefunden
N 18.57	18.38 pCt.

Beim Zersetzen mittelst concentrirter Salzsäure liefert sie eine Mischung von Benzylpara- und Benzylmetanitrilanin und der beiden correspondirenden Nitrochlorbenzole. Die gemischten Benzylnitraniline gaben direct die Indaminreaction beim Reduciren und Oxydiren.

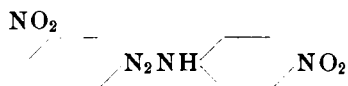
VI. Zusammenfassung und theoretische Betrachtungen.

Ogleich es auf dieser Stufe der Untersuchungen voreilig wäre, zu weitläufig zu generalisiren, so scheint es dennoch wünschenswerth, die theoretischen Punkte der gegenwärtigen Versuche zu betrachten, wenn auch nur, um die Thatsachen in einem klaren Lichte darzustellen und so den Weg für die weitere Ausdehnung unserer Arbeit zu bahnen. Die Identität derjenigen unsymmetrischen Verbindung, welche durch Einwirkung des diazotirten Metanitrilans auf Paranitrilanin entsteht, mit derjenigen, welche erhalten wird, wenn diazotirtes Paranitrilanin auf Metanitrilanin einwirkt, kann nur bewerkstelligt werden durch die Uebertragung der N_2 -Gruppe zu der Stellung, welche von der NH -Gruppe besetzt war, in der einen oder anderen der beiden Darstellungsmethoden. Die Aethylderivate, welche wir im Laufe der Untersuchung erhalten haben, ermöglichen uns mit einiger Sicherheit

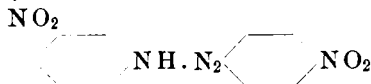
die Behauptung aufzustellen, dass die Umlagerung der N_2 -Gruppe zu der der Parastellung vor sich geht. Dieses geht aus der That-
sache hervor, dass das Aethylderivat, vom Schmelzpunkt 174° — 175° ,
durch Einwirkung von diazotirtem Metanitränilin auf Aethylparani-
tränilin erhalten, isomer und nicht identisch ist mit dem Aethylderivat
(Schmelzpunkt 148°) der unsymmetrischen Verbindung, welches durch
directe Aethylirung erhalten wurde. Wenn, wie es Aussehen und Eigen-
schaften andeuten, dieses bei 174° — 175° schmelzende Derivat eine
wahre Diazoamido-Verbindung ist, so müsste ihre Formel sein:



d. h. dieselbe muss ein Aethylderivat der unbekanntenen Verbindung

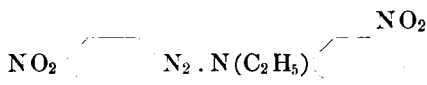


sein, und deshalb muss die unsymmetrische Verbindung vom Schmp. 211°
(Aethylderivat 148°) die Strukturformel



haben.

Hieraus ergibt sich, dass, wenn Metanitränilin diazotirt
und mit Paranitränilin verbunden wird, die N_2 -Gruppe zu
der Paranitränilinhälfte des Moleküls übergeht. Der eine
Beweis, welcher für die directe Bestätigung des ebengenannten Schlusses
nöthig ist, würdè die Bildung des unsymmetrischen Aethylderivats
(Schmp. 148°), dessen Formel wahrscheinlich



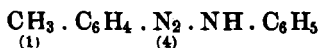
ist, aus diazotirtem Paranitränilin und Aethylmetanitränilin sein. Aber wie
schon erwähnt, nimmt hier augenscheinlich die Reaction einen anderen
Verlauf und führt zur Entstehung eines Körpers, welcher eine Amido-
azoverbindung zu sein scheint.

In Bezug auf die Uebertragung der N_2 -Gruppe zur Parastellung
können wir hier darauf hinweisen, dass schon Beweise ähnlicher Art
in dem schon erwähnten Berichte von Nölting und Binder¹⁾ zu
finden sind.

Wie schon von Griess darauf hingedeutet, finden diese Forscher,
dass die Amidoazoverbindung, welche durch Einwirkung des diazo-
tirten Anilins auf Paratoluidin entsteht, mit derjenigen identisch ist,

¹⁾ Bull. Soc. Chim. XLII, 336.

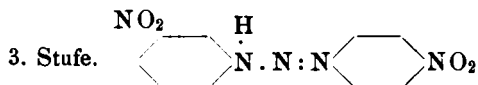
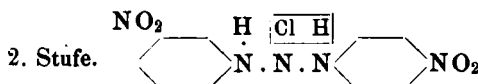
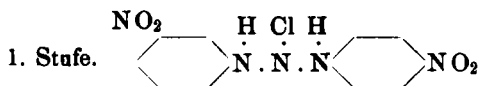
welche durch Einwirkung von diazotirtem Paratoluidin auf Anilin erhalten wird. Wenn man diese Verbindung mittelst Brom zersetzt, so giebt sie als Zersetzungsproducte Paradiazotoluolbromid und Tribromanilin, woraus die Verfasser schliessen, dass sie die Formel:



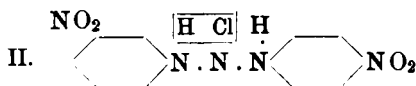
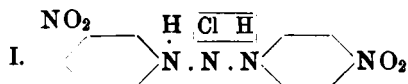
besitzt.

Deshalb scheint es, dass, wenn Anilin diazotirt und mit Paratoluidin verbunden wird, eine ähnliche Umlagerung der N_2 -Gruppe stattfindet.

Diese Umlagerung kann vielleicht am besten durch die Andeutung von V. Meyer¹⁾ erklärt werden, dass zuerst ein Zwischenproduct gebildet wird. Dieser Ansicht gemäss würden die Reactionen, welche stattfinden, wenn eine Lösung von Metanitrodiazobenzolchlorid zu einer Lösung von Metanitroanilin gefügt wird, folgendermaassen sein:



Diese letzte Verbindung liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure eine Mischung der beiden Nitraniline und der beiden Nitrochlorbenzole, so dass man vermuthen muss, dass bei hoher Temperatur eine Zwischenverbindung gebildet wird und sich diese nach zwei Richtungen zersetzt:

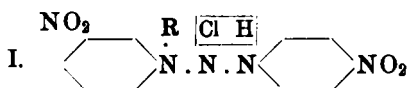


Die erste Zersetzungsmethode würde eine Diazoamidoverbindung geben, welche mittelst Salzsäure in Paranitrochlorbenzol und Metanitranilin zersetzt wird.

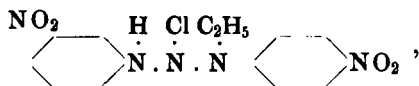
Die zweite würde auf ähnliche Weise zur Bildung von Metanitrochlorbenzol und Paranitranilin führen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2447.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass beide Reactionen zur selben Zeit in der geschlossenen Röhre bei 100° vor sich gehen. Die gemischten Producte, welche durch die Zersetzung der Aethyl- und Benzyl-derivate der obengenannten Verbindung erhalten werden, kann man auf ähnliche Weise erklären:



Jedoch wird bei der zweiten Methode das Alkylradical nicht wirklich in Freiheit gesetzt, sondern tauscht sich im Augenblicke der Zersetzung gegen den Wasserstoff der Imidogruppe aus. Dagegen muss man, wenn das Alkylradical die stabilere Parastellung schon eingenommen hat, wie es bei der Verbindung vom Schmp. 174—175° der Fall ist:



annehmen, dass die Zersetzung auf die oben gezeigte, einfachere Weise stattfindet; die Producte sind alsdann, wie wir gezeigt haben, blos Aethylparanitranilin und Metanitrochlorbenzol.

Zum Schlusse sprechen wir mit Vergnügen den HH. H. T. Pentermann, W. P. Dreaper und C. F. Pfeiffer unseren besten Dank für die freundliche Hülfe aus, welche sie uns im Laufe dieser Untersuchung geleistet haben.

Finsbury Technical College, London, den 16. December 1886.