

90. Th. Zincke und H. Jaenke: Ueber Orthoamidoazoverbindungen des Xylols und Pseudocumols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Von den Orthoamidoazoverbindungen der Benzolreihe ist bis jetzt nur das Orthoamidoazotoluol einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden; es zeichnet sich, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Lawson gefunden hat<sup>1)</sup>, dadurch aus, dass es ein gegen Reductionsmittel beständiges Diazohydrür liefert, welches durch Oxydationsmittel wieder in eine Diazoverbindung zurückverwandelt wird; es giebt ferner bei der Oxydation ein um 2 Atom Wasserstoff reicheres Oxydationsproduct, das auch in glatter Reaction bei der Zersetzung des Diazoimids sich bildet.

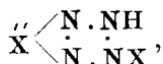
War es nun auch von vornherein wahrscheinlich, dass die *o*-Amidoazoverbindungen anderer Benzolkohlenwasserstoffe im Wesentlichen dasselbe Verhalten zeigen würden und dass nur bezüglich der Reactionsfähigkeit und der äusseren Eigenschaften der in Betracht kommenden Verbindungen Verschiedenheit zu erwarten sei, so mussten doch, ehe man verallgemeinern konnte, noch weitere Versuche an gestellt werden. Wir haben dieses jetzt mit den Amidoazoverbindungen aus 1.3.4-Xylidin und aus Pseudocumidin durchgeführt, also mit Verbindungen, welche ohne Frage der Orthoreihe angehören und dabei vollständige Uebereinstimmung mit dem *o*-Amidoazotoluol beobachten. Demnach wird eine Verallgemeinerung wohl statthaft sein und ist man nunmehr in der Lage, aus dem Verhalten einer Amidoazoverbindung einen Schluss auf die Constitution derselben ziehen zu können. Liefert die betreffende Verbindung durch Diazotiren und nachherige Reduction mit Zinnchlorür ein Diazohydrür, welches leicht an seinem Verhalten gegen Brom erkannt werden kann, so liegt eine Orthoamidoazoverbindung vor.

Dasselbe ist der Fall, wenn das Diazoimid den charakteristischen Zerfall in freien Stickstoff und ein indifferentes Product zeigt, welches letzteres dann auch durch Oxydation sich bilden muss. Diese letzteren Reactionen sind indessen weniger leicht auszuführen, auch wohl nicht ganz einwurfsfrei, weil gerade nach dieser Richtung hin die verschiedenen Amidoazoverbindungen noch wenig untersucht sind.

Was die Auffassung der betreffenden Verbindungen angeht, so liegt, wie dieses schon früher hervorgehoben wurde, kein Grund vor, für die Diazosalze besondere Formeln aufzustellen, auch das Imid

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1452.

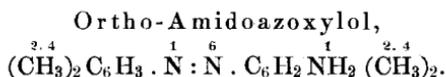
kann in bekannter Weise aufgefasst werden und nur die Diazohydrüre müssen anders interpretirt werden, ihre Constitution wird wohl vorläufig am besten durch die Formel



wiedergegeben. In den Oxydationsproducten muss man, worauf wir noch zurückkommen, die Gruppe



annehmen.



Zur Darstellung dieser Verbindung ist es durchaus nöthig ein völlig reines *m*-Xylidin (1. 2. 4) anzuwenden; das von uns verwandte verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. v. Gerichten, welcher dasselbe in den Farbwerken zu Höchst hat herstellen lassen. Das käufliche aus verschiedenen Quellen bezogene sog. unsymmetrische Xylidin hat uns ausnahmslos, obgleich es mit Hilfe der Acetylverbindung dargestellt wird, das gewöhnliche Amidoazoxylol von Nietzki (Schmelzpunkt 117—118<sup>o</sup>) ergeben, es war demnach noch mit erheblichen Mengen *p*-Xylidin (1. 2. 5) verunreinigt.

Die Darstellung der *o*-Amidoazoverbindung geschah nach der von E. Nölting und S. Forel<sup>1)</sup> angegebenen Methode, welche recht gute Resultate liefert.

### 1. Diazoderivate des *o*-Amidoazoxylols.

Das *o*-Amidoazoxylol lässt sich bei Gegenwart von überschüssiger Säure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung sowohl mit salpetriger Säure als auch mit Natriumnitrit diazotiren. Handelt es sich um Darstellung der Salze, so wendet man Alkohol an und leitet salpetrige Säure ein, soll das Perbromid oder das Hydrür dargestellt werden, so ist Eisessig und eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit vorzuziehen.

Das salzsaure Salz bildet kleine braunrothe Nadeln. Das salpetersaure Salz, aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. dargestellt, bildet breite Nadeln oder Blättchen von bräunlicher Farbe, in Wasser und in Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Das schwefelsaure Salz scheidet sich nur schwierig ab; es bildet breite fast ziegelrothe Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2681.

Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zersetzen sich die Diazosalze leicht unter Entwicklung von Stickgas und Abscheidung von harzigen Substanzen, bei Gegenwart von Zinkstaub verläuft die Zersetzung etwas glatter, man erhält eine Azoverbindung, identisch mit der aus dem Diazohydrür durch Oxydation entstehenden. Diazoperbromid,  $C_{16}H_{17}N_4Br_3$  <sup>1)</sup>, bildet blutrothe freie Nadelchen, welche sich bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit in compactere Krystalle verwandeln, es schmilzt unter Zersetzung bei 127—129°, in Alkohol und Essigsäure ist es nur wenig löslich.

0.1322 g gaben 0.1435 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	47.5	46.29 pCt.

Das Diazoimid,  $C_{16}H_{17}N_5$ , wird am besten bei Gegenwart von viel Aether aus dem trocknen Perbromid oder Chlorjodid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak dargestellt und hinterbleibt beim Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung als rothe krystallinische Masse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Lignoïn gereinigt, bildet es dicke rothe sternförmig gruppirte Nadeln; in kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, in Aether löst es sich leicht und krystallisirt daraus in grossen, dunkelrothen monoklinen Krystallen. Bei 77° schmilzt es und bei 85° beginnt Entwicklung von Stickstoff; bei raschem Erhitzen verpufft es, ebenso beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure.

Alle diese Zersetzungen verlaufen ziemlich glatt nach der Gleichung



doch zersetzt man, um die Verbindung  $C_{16}H_{17}N_3$  zu erhalten. das Imid am besten durch Kochen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung.

Das Zersetzungsproduct ist identisch mit dem unten beschriebenen Oxydationsproduct aus *o*-Amidoazoxylol.

<sup>1)</sup> Auch ein Diazochlorojodid, sowie ein Diazoperchlorid haben wir darzustellen versucht; ersteres erhält man leicht, wenn eine Lösung von Chlorjod den Diazosalzen zugesetzt wird, das so gewonnene Präparat hatte das Ansehen des Perbromids, erschien auch einheitlich; es schmolz bei 131—132° unter Zersetzung, gab aber bei der Analyse Zahlen, welche für die vorausgesetzte Formel nicht ausreichend stimmten. Ein Perchlorid scheint sich beim Einleiten von Chlor in die essigsäure Lösung des Diazochlorids zu bilden, abscheiden konnten wir dasselbe nicht; wir erhielten schliesslich immer fast farslose, hochschmelzende Verbindungen, deren Untersuchung vorläufig unterblieben ist.

Bei der Analyse lieferten

0.1648 g Imid 34.6 ccm Stickstoff bei 11<sup>o</sup> und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	25.1	24.9 pCt.

Das Diazohydrür, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, stellt man in ähnlicher Weise dar, wie die entsprechende Toluolverbindung; das Diazotiren geschieht am besten in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit, worauf man mit Alkohol verdünnt, Zinnchlorür in genügender Menge zusetzt und dann gelinde erwärmt. Zunächst entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher aber bald in Lösung geht; Entwicklung von Stickstoff findet nicht statt. Die hellgelbe Lösung wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Diazohydrür bildet kleine monokline Prismen von schmutzig gelblicher Farbe, es schmilzt bei 136—137<sup>o</sup>; in Wasser ist es unlöslich, in Essigsäure und Benzol leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0.1513 g lieferten 0.3958 g Kohlensäure und 6.0936 g Wasser.

0.1618 g lieferten 28.9 ccm Stickstoff bei 9<sup>o</sup> und 744 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	71.34 pCt.
H	6.76	6.87 »
N	21.05	21.01 »

Das Diazohydrür gleicht in seinem Verhalten durchaus dem aus *o*-Amidoazotoluol dargestellten. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure unverändert aus. Gegen Reductionsmittel ist es sehr beständig und hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, Wasserstoffatome zu addiren, oder eine Spaltung zu erzielen, selbst beim Behandeln in heisser alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium fand keine Reduction statt.

Oxydirende Mittel wirken dagegen sehr leicht ein; von Brom wird es in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in das oben beschriebene Perbromid übergeführt; Salpetersäure verwandelt es in Diazonitrat und Silberoxyd in alkoholischer Lösung in ein Azoxylol, doch verläuft diese letztere Reaction keineswegs glatt.

## 2. *m-p*-Azoxylol,



Dieses Azoxylol, welches, wie es scheint, noch nicht beschrieben worden ist, lässt sich sowohl aus den Diazosalzen des *o*-Amidoazoxylols als auch aus dem Diazohydrür desselben darstellen. In beiden Fällen ist die Ausbeute gering und die Reinigung schwierig. Aus den Diazosalzen erhält man es, wenn man die alkoholische Lösung derselben unter Zusatz von Zinkstaub erwärmt.

Aus dem Hydrür bildet es sich, wenn dasselbe in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd so lange erwärmt wird, als noch Entwicklung von Stickgas stattfindet.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt und bildet dann kleine hellrothe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Blätter oder Nadeln, welche bei 46—47° schmelzen.

0.1103 g lieferten 11.6 ccm Stickstoff bei 11° und 733 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11.70	12.08 pCt.

Eine nähere Untersuchung der Verbindung konnten wir wegen Mangel an Material nicht ausführen, doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, namentlich auch im Hinblick auf die bei dem *o*-Amidoazotoluol erhaltenen Resultate, dass hier ein derartiges Azoderivat vorliegt, entstanden durch die Einwirkung von Alkohol auf die Diazoverbindungen.

### 3. Oxydation des *o*-Amidoazoxylols.

Die Oxydation gelingt weniger leicht als die des *o*-Amidoazotoluols; sie muss in der Kälte und mit kleinen Mengen vorgenommen werden, wenn nicht Verharzung eintreten soll. Man löst das Azoderivat in etwa der 20fachen Menge Eisessig, kühlt ab und setzt eine concentrirte Lösung von Kaliumdichromat in einigem Ueberschuss hinzu. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser gefällt, der graue oder bräunliche Niederschlag ausgewaschen und anfangs aus Eisessig, später aus Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet dann glänzende, gut ausgebildete gelblich gefärbte Prismen von monoklinem Habitus; sie schmilzt bei 83—85°. Ganz dieselben Eigenschaften zeigt das Spaltungsproduct des Imids, so dass bezüglich der Identität dieser beiden Körper kein Zweifel aufkommen kann.

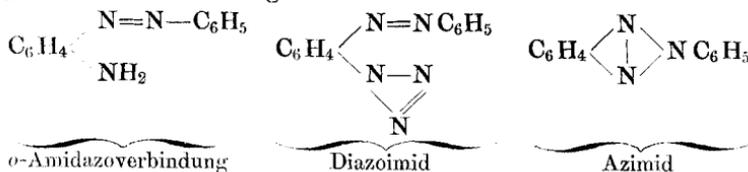
0.1804 g lieferten 0.5056 g Kohlensäure und 0.0125 g Wasser.

0.1954 g lieferten 28.2 ccm Stickstoff bei 10° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden
C	76.5	76.49 pCt.
H	6.8	7.08 »
N	16.7	16.8 »

Wie schon bei früheren Gelegenheiten hervorgehoben worden ist, müssen in derartigen, durch Oxydation der *o*-Amidoazoverbindungen oder durch Zerfall der Diazoimide entstehenden Verbindungen die drei Stickstoffatome in der Gruppierung  angenommen werden; es ist nicht möglich, in einfacher Weise zu einer

anderen Annahme zu gelangen. Die Verbindungen werden somit in die Reihe der Azimide gestellt und die hier obwaltenden Beziehungen ergaben sich aus den folgenden Formeln:



Die Azimide von der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{NH}$  addiren nun leicht Jodmethyl oder Benzylchlorid, damit tertiäre und quaternäre Verbindungen bildend. Die durch Oxydation oder mit Hilfe der Diazoimide aus den o-Amidoazoverbindungen erhaltenen Derivate sollten sich nun ebenso verhalten und durch Addition von Jodmethyl in Azammoniumverbindungen übergehen. Dies ist aber nicht der Fall, weder bei der Toluolverbindung, noch bei der hier beschriebenen oder irgend einer andern ist dieses bis jetzt gelungen und nach wie vor bleibt hier noch eine Lücke bezüglich der Beziehungen der Azimide und der Derivate aus den o-Amidoazoverbindungen auszufüllen<sup>1)</sup>.

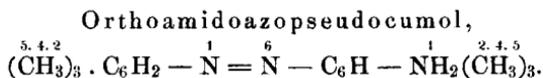
<sup>1)</sup> Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, obige Widersprüche aufzuklären, bin aber zur Zeit noch zu keinem befriedigenden Resultat gelangt. Für die Derivate der o-Amidoazoverbindungen kann, wie schon hervorgehoben wurde, in Anbetracht ihrer Bildungsweisen keine andere Formel aufgestellt werden und man müsste daher, wenn thatsächlich durchgreifende Verschiedenheiten zwischen ersteren Derivaten und den Azimiden aus o-Diaminen vorhanden sind, letzteren eine andere Constitution zuschreiben als die von Griess angenommene. In der That sind in neuer Zeit einige Versuche bekannt geworden (Nölting und Abt, diese Berichte XX, 2999), welche für Kekulé's Formel verwerthet werden können. Vergleicht man nun

die Gruppen  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{NH}$ , so ist das in der ersteren Formel ent-

haltene NH ein Aminrest, das in der letzteren dagegen nicht; bei dem letzteren könnte also wohl Ersatz des Atoms möglich erscheinen, nicht aber Bildung einer Ammoniumverbindung, während bei einem Derivat, welches die erstere Gruppe enthält, dieses leicht möglich sein wird.

Eine bestimmte Ansicht möchte ich erst aussprechen, wenn verschiedene im Gang befindliche Versuche beendet sein werden, welche zunächst nach Griess dargestellte Azimide betreffen, bei denen vielleicht die Addition mit Bildung der tertiären Verbindung aufhört oder bei denen doch die Bildung der quaternären schwieriger erfolgt. Weiter wird versucht, tertiäre Azimide nach Methoden darzustellen, welche über die Constitution derselben keinen Zweifel lassen können, um diese dann mit den Derivaten aus den o-Amidoazoverbindungen zu vergleichen.

Th. Zincke.



Diese Verbindung wurde aus der Diazoamidoverbindung durch Umlagerung nach der Methode von Nölting und Baumann<sup>1)</sup> dargestellt. Nach unseren Erfahrungen empfiehlt es sich bei der Abscheidung der Diazoamidoverbindung eine grössere Quantität von essigsaurem Natron anzuwenden, als die genannten Chemiker vorschreiben, auch ist es bei Anwendung von reinem Cumidin in der Regel nicht nöthig das salzsaure Salz darzustellen, man kann ohne Weiteres aus Alkohol umkrystallisiren.

### 1. Diazoverbindungen des *o*-Amidoazopseudocumols.

Die Diazotirung gelingt hier wegen der Schwerlöslichkeit der Salze am besten in essigsaurer Lösung durch Einleiten von salpetriger Säure oder auch mit Hülfe von salpetrigsaurem Natron.

Auch hier ist das salpetrigsaure Salz das charakteristischste, es scheidet sich aus der Lösung des salzsauren Salzes, welche durch Einleiten von salpetriger Säure auf ein Gemisch von 1 Theil Azoverbindung, 10 Theilen Eisessig und 3 Theilen concentrirter Salzsäure erhalten wird, auf Zusatz von Salpetersäure in rothbraunen glänzenden Blättchen ab, welche in Wasser und Alkohol ziemlich schwerlöslich sind.

0.1162 g lieferten 21.2 ccm Stickstoff bei 13° und 753 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N    19.8	20.6 pCt.

Glatte Umsetzungen zeigen die Diazosalze nicht, sie verharzen beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Mit Bromwasser entsteht in der essigsaurer Lösung sofort das Perbromid als dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 122 — 124°, doch findet beim Schmelzen schon Zersetzung statt. Beim Kochen mit Alkohol geht das Perbromid in Lösung unter Entwicklung von Stickstoff, doch konnten krystallisirende Verbindungen aus der Lösung nicht abgeschieden werden.

0.3253 g des Perbromids mit Kalk geglüht, verbrauchten 18.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Silberlösung.

Berechnet	Gefunden
Br    45.02	45.5 pCt.

Das Diazoimid  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5$  wird aus dem Perbromid in derselben Weise dargestellt, wie das oben beschriebene Diazoimid des *o*-Amidoazoxylols; durch Lösen in Aether und Alkohol und Verdunstenlassen des ersteren wird es gereinigt. Es bildet dicke rothe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1145.

Krystallnadeln, welche bei  $90 - 91^{\circ}$  unter beginnender Zersetzung schmelzen.

Rasch erhitzt tritt Verpuffung ein, ebenso beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure; in essigsaurer Lösung erhitzt, geht die Zersetzung bald zu Ende, die Lösung enthält die um 2 At. stickstoffärmere Verbindung  $C_{18}H_{21}N_3$ , welche auf diese Weise leicht rein dargestellt werden kann; sie ist identisch mit dem Oxydationsproduct aus der *o*-Amidoazoverbindung.

0.1860 g des Imids lieferten 0.4741 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.  
0.3300 g lieferten 64.7 ccm Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	70.38	69.6 pCt.
H	6.84	7.4 »
N	22.80	22.3 »

Das Diazohydrür  $C_{18}H_{22}N_4$  wird durch Reduction des Diazochlorids in essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür leicht erhalten, doch muss darauf geachtet werden, dass keine überschüssige salpetrige Säure vorhanden ist. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Das Diazohydrür bildet kleine glänzende, fast farblose, sechseckige Täfelchen oder auch dickere, anscheinend monokline Krystalle, welche bei  $151 - 153^{\circ}$  schmelzen. In heissem Alkohol, in Eisessig und Benzol ist es ziemlich leicht, in Aether und Benzin schwer löslich.

0.1227 g lieferten 0.3305 g Kohlensäure und 0.0814 g Wasser.  
0.1288 g gaben 20.5 ccm Stickstoff bei  $11^{\circ}$  und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	73.46 pCt.
H	7.47	7.37 »
N	19.04	18.7 »

In seinem Verhalten gleicht dieses Diazohydrür dem früher beschriebenen; es ist gegen Reductionsmittel beständig, wird aber von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Salpetersäure führt es in das oben beschriebene Diazonitrat, Brom in das Perbromid über.

## 2. Oxydation des *o*-Amidoazopseudocumols.

Die Oxydation muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da leicht Nebenproducte entstehen, welche der Reinigung unüberwindliche Hindernisse entgegensetzen. Man löst in der zwanzigfachen Menge Eisessig, lässt vollständig erkalten und fügt tropfenweise eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat in geringem Ueberschuss hinzu, fällt nach einigem Stehen mit Wasser und krystallisirt zunächst wiederholt aus Eisessig, dann aus Methylalkohol um. Man erhält auf diese Weise grosse glänzende, schmutzig-weiße Blättchen, welche bei  $83 - 85^{\circ}$

schmelzen und in Allem mit dem Spaltungsproduct  $C_{18}H_{21}N_3$  aus dem Diazoimid übereinstimmen.

0.1599 g lieferten 21.6 ccm Stickstoff bei  $11^0$  und 733 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	15.05	15.6 pCt.

Was die Constitution dieser Verbindung angeht, so muss sie vorläufig entsprechend den anderen analogen Verbindungen durch die

Formel  $(CH_3)_3C_6H \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} NC_6H(CH_3)_3$  ausgedrückt werden.

In der Absicht, einige gemischte *o*-Amidoazoverbindungen darzustellen, welche dann in derselben Richtung untersucht werden sollten, wie die beiden obigen, haben wir noch verschiedene Umlagerungsversuche mit Diazoamidoverbindungen vorgenommen, die indessen nicht zu dem gewünschten Ziel führten. So wurde z. B. Diazoamidobenzol mit *p*-Toluidin und salzsaurem Toluidin behandelt, um die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N = \overset{1}{N} \cdot C_7H_6(NH_2)$  darzustellen, und auf gleiche Weise hofften wir mit *m*-Xylidin und Pseudocumol entsprechende Verbindungen zu erzielen.

Die Einwirkung von *p*-Toluidin findet auch statt, man erhält aber keine gemischte Verbindung, sondern reines *o*-Amidoazotoluol, dessen Bildung sich wohl ungezwungen in folgender Weise erklärt. Zunächst verdrängt das Toluidin einen Anilinrest, wodurch die Verbindung  $C_6H_5N = N \cdot NHC_7H_7$  entsteht; in dieser Form ist aber das Benzoldiazoamidotoluol nicht beständig, es geht sofort in die beständige Form, in  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N = N \cdot C_7H_7$  über und dieses letztere tauscht unter Bildung der Amidoazoverbindung den Rest  $C_6H_5NH$  gegen  $C_7H_7 \cdot NH_2$  aus:

- |  |   |
|--|---|
| 1. $C_6H_5 \underbrace{NH \cdot N = N \cdot C_6H_5}_{\text{Diazoamidobenzol.}}$                      | 2. $C_7H_7 \underbrace{NH \cdot N = N \cdot C_6H_5}_{\text{unbest. Benzoldiazoamidotoluol.}}$ |
| 3. $C_7H_7 \cdot \underbrace{N = N \cdot NH \cdot C_6H_5}_{\text{beständ. Benzoldiazoamidotoluol.}}$ | 4. $C_7H_7 \underbrace{N = N \cdot C_7H_6NH_2}_{\text{o-Amidoazotoluol.}}$                    |

Behandelt man umgekehrt Diazoamidotoluol  $C_7H_7NH \cdot N = N \cdot C_7H_7$  mit Anilin und salzsaurem Anilin, so findet Bildung der gemischten Azoverbindung  $NH_2C_6H_4 \cdot N = NC_7H_7$  statt, dieselbe gehört aber der Parareihe an <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nietzki, diese Berichte X, 666.