

Dieses Hydrazon verwandelt sich bei der Destillation¹⁾ in das isomere Diphenylpyrazolin, ähnlich wie z. B. das Benzalacetophenylhydrazin in das 1.5-Diphenyl-3-Methylpyrazolin bei der Destillation übergeht²⁾.

Das Destillat des Zimmtaldehydphenylhydrazins stellt ein braungelbes Oel dar, aus dem sich nach dem Vermischen mit Alkohol gelbliche Nadeln abscheiden, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin den Schmelzpunkt 137—138° und die Zusammensetzung des Diphenylpyrazolins zeigen.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$	Gefunden
C 81.1	81.3 pCt.
H 6.3	6.4 »

Das Diphenylpyrazolin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Aus Alkohol kommt es in seideglänzenden Nadeln. Seine Lösungen fluoresciren schwach bläulich. Es zeigt eine ähnliche Pyrazolinreaction wie das früher von den HHrn. Knorr und Blank³⁾ beschriebene Methyldiphenylpyrazolin: seine sauren Lösungen werden durch Oxydationsmittel fuchsinroth gefärbt.

Würzburg, im März 1888.

220. J. V. Janovsky und K. Reimann: Ueber Substitutionsproducte des Paraazotoluols.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer früheren Arbeit⁴⁾ hat einer von uns erwähnt, dass durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von *p*-Azotoluol (in Eisessig) ein Bromid entsteht, welches einen uncorrigirten Schmelzpunkt von 138.5° C. besitzt und wahrscheinlich identisch ist mit dem von Petriew enthaltenen Monobrom- β -azotoluol vom Schmelzpunkte 136° C. Die nähere Untersuchung, welche mit grösseren Mengen von Paraazotoluol ausgeführt wurde, ergab jedoch ein von der früheren Untersuchung insofern abweichendes Resultat, als wir jetzt 3 ver-

¹⁾ Führt man die Destillation im Vacuum aus, so wird die Ausbeute etwas verbessert.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 238; 140.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 317.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 362.

schiedene Substitutionsproducte isoliren konnten, die sehr charakteristische Eigenschaften besitzen.

Die Darstellung des Paraazotoluols gelingt leicht durch Reduction des Paranitrotoluols mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge. Das in diesen Berichten von G. Schultz¹⁾ angeführte Verfahren die Reduction der alkoholischen Lösung des Paranitrotoluols mit Aetznatron und Zinkstaub, fand ich zur Darstellung grösserer Mengen weniger geeignet. Der Herr Verfasser giebt auch selbst die Ausbeute als mit 20 pCt. an und bemerkt auf Seite 476 der Abhandlung, dass sich die Homologen des Nitrobenzols mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub schwerer reduciren lassen als das Nitrobenzol selbst bei dem die Reaction glatt geht. Arbeitet man mit concentrirter wässriger Natronlauge, erhitzt auf 100—101° C. (die Natronlauge am besten von 25—30° B.) und trägt den Zinkstaub rasch ein, so kann man leicht 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Azotoluol erhalten; wir behalten uns vor, genaue Belege in einer nächster Arbeit über die Ausbeuten zu publiciren.

Das Rohproduct enthält noch Azoxytoluol, dessen Schmelzpunkt uncorr. 81°, so wie einen bei 75° C. schmelzenden, aus Petroleumäther in grossen rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper, mit dessen Studium wir uns eben beschäftigen. Das Rohproduct kann mit Eisessig, in welchem das Paraazotoluol schwer löslich ist, leicht rein erhalten werden. Gleich bei der ersten Krystallisation scheidet sich das Paraazotoluol in feuerfarbigen, brillantglänzenden, oft mehrere Centimeter langen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt 144° C. ist.

Löst man das Paraazotoluol in Eisessig bei 100° C. und behandelt auf dem Wasserbade mit einer überschüssigen Menge Brom einige Zeit, lässt dann langsam erkalten, so scheiden sich rubinrothe grünschillernde Nadeln oder bei sehr langsamem Erkalten auch spießige Krystalle ab²⁾, deren Schmelzpunkt 138.5 ist.

Durch Umkrystallisiren dieser Krystalle aus Spiritus von 92° erhält man einen, in goldorangen rhombischen Tafeln, die ganz dünn sind und einen Perlmutterglanz besitzen, krystallisirenden Körper, dessen Schmelzpunkt corrigirt 139° C. ist. Wird das Bromproduct ans wenig Alkohol oder Aceton krystallisirt, so schiessen aus der Lösung sehr flache goldorange Nadeln an, deren Combination $\propto P$, $\propto \bar{P}$, o/P ist.

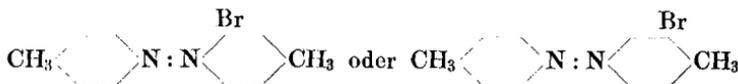
Die analytische Bestimmung des Bromproductes ergab Brom 28.04 — welche Menge einem Monobromazotoluol entspricht.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 472.

²⁾ Die Krystalle zerfallen an der Luft in ein gelbes Pulver und zersetzen sich beim Schmelzen unter Abspaltung von Essigsäure; auch Alkohol verwandelt sie in orangegelbe Blättchen.

Dasselbe in ammoniakalischer alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, reducirt sich leicht zu einem Hydrazoderivat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt von 110° besitzt.¹⁾ Das Hydrazoderivat fällt in perlmutterglänzenden gelblichweissen Blättchen heraus, die ähnlich sind dem Hydrazotoluol (Schmelzpunkt 126° C.).

Wird das Bromazotoluol, welches, aus Paraazotoluol dargestellt, nur die Formel



besitzen kann, mit Zinn und Salzsäure vollständig abgebaut, so resultirt nach dem Abbau ein Gemisch von salzsaurem Paratoluidin und salzsaurem Bromparatoluidin, welche durch fractionirte Krystallisation sich nur schwer trennen lassen. Das salzsaure Salz des Bromparatoluidins, welches in rhombischen gedrungenen Prismen krystallisirte, ist im Wasser schwerer löslich (ebenso in Alkohol) als das des Paratoluidins. Die daraus isolirte Base erstarrte erst bei 10° C. und schmolz bei 28° C., welcher Schmelzpunkt weder mit dem des Orthobromparatoluidins noch des Metabromparatoluidins übereinstimmt.

Um einen Aufschluss über die Stellung der Bromatome zu gewinnen, schlugen wir den Weg ein, der auch bei den Bromazobenzolen glatt ging. Wir sulfurirten das Bromazotoluol, wobei die Sulfo-Gruppe in den zweiten Kern geht, und bauten dann wieder mit Zinn und Salzsäure ab; auf diese Art erhält man ein Reactionproduct, das eine in Alkohol unlösliche Sulfosäure und ein lösliches Hydrochlorat des Bromtoluidins enthält, die sich eben leicht trennen lassen.

Monobromazotoluolmonosulfosäure.

Dieselbe entsteht beim Eintragen von Monobromazotoluol (Schmelzpunkt 139° C.) in eine Schwefelsäure von 14.6 pCt. Anhydrid. Das Eintragen muss langsam geschehen, damit die Erhitzung, die dabei eintritt, nicht über 90° geht, da sonst leicht Zersetzungen stattfinden. Die in Eiswasser gegossene Reactionsmasse erstarrt sofort zu einem Brei von braunrothen Krystallen. Umkrystallisirt aus wenig Wasser scheidet sie sich in flachen Krystallen ab, die nadelförmig sind und sich im polarisirten Lichte als wesentlich verschieden von der Sulfosäure erweisen, die einer von uns²⁾ aus der Azotoluolsulfosäure

¹⁾ In der Abhandlung von 1887 ist der Schmelzpunkt mit 119° angegeben; die Differenz rührt daher, dass das Product nicht ganz rein war.

²⁾ Diese Berichte XXI, 119.

durch Bromiren erhalten hat. Die Säure enthält im trockenen Zustande 6.5 pCt. Krystallwasser, was der Formel $C_{14}H_{12}BrN_2SO_3H + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$ entspricht. Der Schwefelgehalt derselben war = 8.55 pCt.

Die Säure giebt sehr charakteristische in Wasser meist schwer lösliche Salze, von denen das Kaliumsalz in rhombischen Prismen krystallisirt, deren Zusammensetzung sich zu $C_{14}H_{12}Br \cdot N_2 \cdot SO_3Ka$ berechnet. Die Kaliumbestimmung ergab $Ka = 9.62 \text{ pCt.}$

Das Natriumsalz, welches schwer löslich ist, scheidet sich aus Natriumchlorid oder Carbonat mit der freien Sulfosäure in grossen goldglänzenden Blättern aus, die einen Natriumgehalt von 7.76 statt 7.9 pCt. ergaben und ohne Krystallwasser krystallisiren.

Das Zink, Silber und Barytsalz sind nicht charakteristisch. Die Säure giebt mit Kupfersalzen einen satt gelben Niederschlag, der in federförmig verwachsenen Nadeln sich aus der Lösung abscheidet. Auch das Cadmiumsalz ist sehr charakteristisch und krystallisirt in schönen blassgelben perlmutterglänzenden Nadeln.

Bei vollständigem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert die Azotoluolbromsulfosäure eine Reactionsmasse, aus welcher durch Alkohol das salzsaure Bromparatoluidin extrahirt werden kann, während die Toluidinsulfosäure zurückbleibt — die letztere krystallisirt in rhomboëderähnlichen Krystallen und zeigt alle Reactionen der Paratoluidinorthosulfosäure, $CH_3, SO_3H, NH_2, = 1, 2, 4,$ welche von uns auch aus der Monosulfosäure des Paraazotoluols isolirt werden konnte. Es ist das dieselbe Säure, welche neben der Paratoluidinmetasulfosäure bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Paratoluidin entsteht. Um einen Vergleich zu ermöglichen, haben wir uns aus Paratoluidin nach Angabe des Hrn. H. v. Pechmann¹⁾ die von Sell entdeckte und von Jensen genau studirte²⁾ Paratoluidinorthosulfosäure dargestellt. Wie schon v. Pechmann bemerkt, hängt die Menge der gebildeten Säure von der Temperatur wesentlich ab. Vorwiegend Orthosulfosäure ($CH_3 \cdot SO_3H \cdot NH_2 = 1, 2, 4$) erhält man, wenn man mit der 2.5 fachen Menge einer 14 pCt. Anhydrid enthaltenden Säure bei 180° C. arbeitet. Durch fractionirte Krystallisation kann die schwerer lösliche Orthosulfosäure sehr rein dargestellt werden. Die Löslichkeit, welche Jensen bei 20° C. zu 0.45 (wasserhaltige Säure) in 100 Theilen Wasser bestimmte, ergab für die reine Säure, fast genau dieselbe Zahl, nämlich auf wasserfreie Säure = 0.41 in 100 Theilen, woraus sich die wasserhaltige Säure bei $20^\circ \text{ C.} = 0.452$ berechnet, dabei habe ich aber beobachtet, dass die Säure, wenn sie durch oftmaliges Umkrystallisiren ganz rein und farblos dargestellt wird, sich nicht leicht oxydirt und auch nicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 195.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 230.

mit Ferrichlorid die schöne bordeauxrothe Färbung giebt, wie Herzfeld (diese Berichte XVII, 904) gefunden und wie wir in unserer Abhandlung, da wir damals nicht genug Material vom Abbau hatten, um die Säure oftmals umzukrystallisiren, als charakteristisch auch anführten, und kommt die bordeauxrothe Färbung, die bei jeder neuen Krystallisation geringer wird, offenbar von einer die Säure begleitenden Verunreinigung her. Die aus der Monobromparaazotoluol-sulfosäure dargestellte Orthosulfosäure des Paratoluidins zeigte nach öfterem Krystallisiren die Reaction dann ebenfalls ebensowenig wie die aus Paratoluidin gewonnene.

Das von der Sulfosäure beim Abbau mit Alkohol getrennte chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus Wasser, in dem es schwer löslich, in prismatischen Krystallen (kurze rhombische Prismen), die einen constanten Schmelzpunkt von 220° C. haben, sich aber schon bei 210° C. dunkel färben. Die mit Baryt oder Natriumhydroxyd ausgeschiedene Base erstarrt in Blättern und schmilzt bei 26° C. — Aus diesen Eigenschaften geht hervor, dass dieselbe identisch ist mit dem von Wroblewsky (Ann. Chem. Pharm. 168, 153) entdeckten Metabromtoluidin ¹⁾, dessen Schmelzpunkt Claus (diese Berichte XVI, 914) mit 26° C. gefunden, welchen es in reinem Zustande besitzt; der Erstarrungspunkt liegt zwischen $10-8^{\circ}$.

Die durch Sulfirung des Monobromazotoluols (Schmelzpunkt 139°) entstehende Sulfosäure hat die Formel



und das Bromazotoluol



ist also ein Orthobromazotoluol (—N:N— in 1 gedacht).

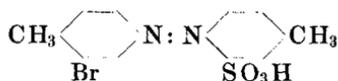
Metabromazotoluol.

Dasselbe befindet sich neben einem braunen Oele in der essigsauren Mutterlauge des vordem beschriebenen Orthobromazotoluols. Verdünnt man dieselbe mit Wasser, so scheidet sich ein brauner Körper ab, der mit Spiritus von 90—92 pCt. warm gelöst wird; beim Erkalten scheidet sich das zweite Monobromazotoluol in kleinen

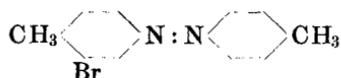
¹⁾ In der Originalabhandlung ist der Schmelzpunkt 221° angegeben, was genau stimmt, da erst bei 221° die Masse völlig schmilzt, aber bei 220° anfängt. Im Beilstein (organ. Chemie) ist die Temperatur 210° , bei der sich die Masse oberflächlich zersetzt, als Schmelzpunkt angenommen.

orange gelben Blättchen ab, die in Aether, Aceton, Benzol leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 128° C. besitzen. Unter dem Mikroskope erscheinen sie in schwalbenschwanzartig verwachsenen Zwillingen. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak und Schwefelwasserstoff liefern sie ein Hydrazobromtoluol, dessen Schmelzpunkt 113° C. ist. Weder bei dem Orthobromazotoluol noch bei dem Metabromazotoluol konnten wir nach den üblichen Methoden mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür, Salzsäure u. s. w. die Umlagerung zu Bromtolidinen bewirken, doch sind neuerliche Versuche darüber im Gange. Das Metabromazotoluol liefert mit Schwefelsäure ebenso wie das Orthobromazotoluol eine Sulfosäure, die sich durch Löslichkeit ihres Kalium-, Natrium- und Kupfersalzes wesentlich von der früher beschriebenen Sulfosäure unterscheidet. Der Abbau dieser Monosulfosäure ergab eine mit der Paratoluidinmetasulfosäure (v. Pechmann, oben citirte Abhandlung) identische Säure, die in blassgelblichen Prismen krystallisirt, in Alkohol löslich ist (90 pCt.). Absoluter Alkohol löst sie kaum. Das beim Abbau mit Zinn und Salzsäure neben ihr entstehende Bromparatoluidin liefert ein leicht lösliches salzsaures Salz, das bei 203° unter starkem Aufschäumen sich zersetzt. Dasselbe ist mit Natronlauge leicht zersetzbar und scheidet dabei die freie Base ab, deren Schmelzpunkt zwischen $20-23^{\circ}$ C. liegt. Schon die Genesis beweist übrigens, dass das Bromtoluidin ein Orthobromparatoluidin sein muss: $\text{CH}_3, \text{Br}, \text{NH}_2$ 1, 2, 4.

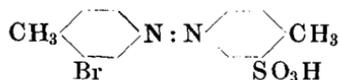
Die Constitution ergibt sich somit zu:



und die des bei 128° C. schmelzenden Bromazotoluols:



also Metabromazotoluol, die $-\text{N} : \text{N}-$ Gruppe in 1 gedacht. Durch die Ortsbestimmung der zwei Sulfosäuren, die aus Bromazotoluolen erhalten wurden, ist es nun auch möglich, die Stellung der in der ersten Arbeit angeführten Bromazotoluolsulfosäure zu bestimmen, die beim Abbau Paratoluidinorthosulfosäure gab. Da dieselbe nicht identisch ist mit der aus Orthobromazotoluol erhaltenen Säure, jedoch die Sulfogruppe in derselben Stellung hat, muss sie die Formel



besitzen.

