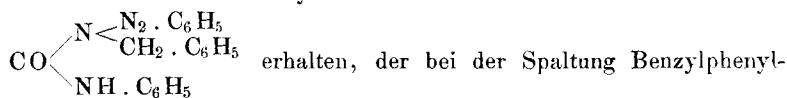


### 473. Heinrich Goldschmidt und Ettore Molinari: Ueber die Diazoamidverbindungen.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor kurzem hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit J. Holm<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Bestimmung der Constitution gemischter Diazoamidverbindungen veröffentlicht, das darin besteht, dass der Diazoamidokörper durch Phenylcyanat in einen Diazoharnstoff übergeführt wird, der dann durch Kochen mit Säuren gespalten wird. Es resultirt hierbei ein disubstituierter Harnstoff, an dessen einem Stickstoffatom sich die vom Phenylcyanat herrührende Phenylgruppe befindet, während das zweite Stickstoffatom jenes Radical gebunden hält, das im ursprünglichen Diazoamidokörper am Imidrest sitzt. So wurde aus dem Diazobenzolbenzylamin ein Diazoharnstoff von der Formel



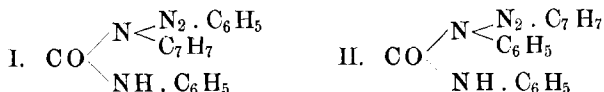
harnstoff,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  lieferte. Aus dem Auftreten dieses Spaltungsproductes wurde die oben gegebene Formel des Diazoharnstoffs abgeleitet, und weiter daraus geschlossen, dass der Ausgangskörper, das Condensationsproduct von Diazobenzolchlorid und Benzylamin, wirklich Diazobenzolbenzylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ist. Diese Methode der Constitutionsbestimmung haben Goldschmidt und Holm zunächst nur auf die vom Benzylamin derivirenden Diazoamidokörper angewandt. Es schien nun von Interesse, auch die gewöhnlichen Diazoamidokörper, in denen nur rein aromatische Radicale enthalten sind, auf ihre Constitution zu prüfen. Die gewöhnlichen Methoden, die hierzu angewandt wurden, haben sich in den meisten Fällen als nicht genügend erwiesen, da sie widersprechende Resultate ergeben haben. Es ist bei diesen eben nicht die Anwesenheit von Wasser und dem Wasser ähnlich wirkenden Agentien ausgeschlossen und hiermit die Möglichkeit zu Umlagerungen gegeben, wie dies in der oben citirten Abhandlung näher auseinandergesetzt ist.

Zunächst hat Hr. Holm einige Versuche mit dem aus *p*-Toluidin und Diazobenzolchlorid bereiteten Diazoamidobenzoltoluol vorgenommen<sup>2)</sup>. Dieser Körper wurde in Ligroinlösung mit der äqui-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1016.

<sup>2)</sup> Hr. Prof. E. Nölting hat, wie er mir mittheilte, schon vor einigen Jahren die Einwirkung von Phenylcyanat auf Diazoamidobenzoltoluol versucht. Da er aber das Einwirkungsproduct nicht rein erhielt und bei der Spaltung desselben aus Gründen, die im Verlauf unserer Arbeit dargelegt werden, zu keinem Resultat gelangt, das mit einer der beiden möglichen Constitutions-

valenten Menge Phenylecyanat gekocht. Hierbei schied sich als scheinbar amorpher, gelblicher Niederschlag ein Körper ab, der den Analysen zu Folge ein nicht ganz reiner Diazoharnstoff,  $C_{20}H_{18}N_4O$ , war. Die Constitution des Körpers war davon abhängig, ob das Diazoamidobenzoltoluol Diazobenzol-*p*-Toluidin oder *p*-Diazotoluolanilin ist. Es waren also für den Diazoharnstoff folgende zwei Formeln möglich



Welche der beiden Formeln die richtige ist, musste sich durch die Spaltung entscheiden lassen. Beim Kochen des Diazoharnstoffs mit Säuren unter Rückfluss bildeten sich nach den Untersuchungen von Holm neben Stickstoff einerseits Phenole, die nach Beendigung der Zersetzung mit Wasserdämpfen übergetrieben wurden, andererseits Basen, die in der sauren Flüssigkeit gelöst waren und ein fester Körper, der offenbar der gesuchte Harnstoff war. Die Phenole erwiesen sich als ein Gemenge von Phenol und *p*-Kresol, die Basen waren Anilin und *p*-Toluidin. Das feste Zersetzungsproduct erwies sich durch Schmelzpunkt und Analyse als eine Mischung von viel *p*-Tolyphenylharnstoff mit wenig Diphenylharnstoff. Dass zwei Phenole und zwei Basen gefunden wurden, konnte nicht befremden, denn schon bei den Untersuchungen in der Benzylaminreihe hatte es sich ergeben, dass die Diazoharnstoffe beim Kochen mit Säuren nur zum Theil nach Art der Diazokörper gespalten werden, während gleichzeitig eine Nebenreaction vor sich geht, indem unter Bildung von Anilin und Kohlensäure der Diazoamidokörper regenerirt wird; dieser wird dann durch die Säure gewöhnlich nach zwei Richtungen gespalten. In dem von Hrn. Holm untersuchten Fall war nun die intermediäre Regenerirung von Diazoamidobenzoltoluol möglich, das bekanntlich durch Säuren in Anilin, Toluidin, Phenol und Kresol zerfällt. Gänzlich unverständlich erschien aber das Auftreten von zwei Harnstoffen. Denn wenn die Formel I des Diazoharnstoffs die richtige ist, so kann als Spaltungsproduct nur *p*-Tolyphenylharnstoff auftreten, ist die Formel II richtig, so soll nur Diphenylharnstoff entstehen. Dass nun alle beide Harnstoffe beobachtet wurden, schien dafür zu sprechen, dass der aus dem Diazoamidobenzoltoluol entstandene Diazoharnstoff ein Gemenge von zwei Isomeren sei. Weiter musste

formeln in Einklang zu bringen war, hat er den Gegenstand nicht weiter verfolgt und nur eine Notiz darüber im Bulletin de la société de Mulhouse (1887, 42) veröffentlicht. Wir sind Hrn. Prof. Nölting zu ganz besonderem Danke für die Liebenswürdigkeit verpflichtet, mit welcher er uns ein grösseres Quantum Phenylecyanat zur Verfügung stellte.

man, da ja bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf den Diazoamidokörper eine Umlagerung nicht gut möglich ist, annehmen, dass das Diazoamidobenzoltoluol sich gleichzeitig als Diazobenzoltoluidin,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$ , und Diazotoluolanilin,  $C_7H_7 N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , verhalte. Diese Ansicht ist schon früher von Laar<sup>1)</sup> ausgesprochen worden, der die gemischten Diazoamidokörper zu den »tautomeren« Verbindungen rechnet.

Eine Beobachtung indessen, die wir bald, nachdem Hr. Holm die oben angegebenen Resultate erzielt hatte, machten, schien Aufschluss über das so befremdende Auftreten von zwei Harnstoffen zu geben. Wir beobachteten nämlich, dass beim Spalten von Diazoharnstoffen mit Säuren stets mehr oder minder stark der charakteristische Geruch des Phenylcyanats auftrat. Wenn nun dieser Körper bei der Zerlegung entstand, so war es klar, dass sich derselbe, wenn unter Rückfluss gekocht wurde, im Kühler mit den condensirten Wasserdämpfen zu Diphenylharnstoff umsetzte. Kommt nun dem vom Diazoamidobenzoltoluol derivirenden Diazoharnstoff die Formel I zu, so ist natürlich das Spaltungsproduct, *p*-Tolylphenylharnstoff, mit dem aus dem Phenylcyanat entstandenen Diphenylharnstoff verunreinigt.

Wenn man die Constitutionsbestimmung eines gemischten Diazoamidokörpers nach der Phenylcyanatmethode vornehmen will, muss man eben mit dem Auftreten von Phenylcyanat rechnen und dessen Umwandlung in Diphenylharnstoff vermeiden.

Wir haben nun, um über den Verlauf der Spaltung der Diazoharnstoffe ins Klare zu kommen, zunächst die von symmetrischen Diazoamidokörpern derivirenden Diazoharnstoffe untersucht. Dann haben wir die aus Phenylcyanat und gemischten Diazoamidokörpern erhaltenen Diazoharnstoffe dargestellt und durch ihre Spaltung die Constitution der gemischten Diazoamidverbindungen bestimmt.

#### A) *Symmetrische Diazoamidverbindungen.*

##### Diazoamidobenzol und Phenylcyanat.

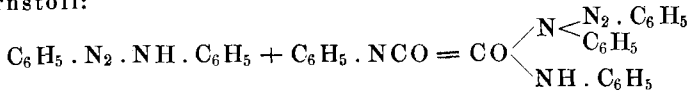
Gleiche Moleküle Diazoamidobenzol und Phenylcyanat wurden in Ligroïnlösung zusammengebracht, worauf schwach erwärmt wurde. Beim Abkühlen schied sich ein fast weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Auskochen mit Ligroïn und Aether gereinigt zeigte er den Schmelzpunkt 125°. Der Analyse zufolge besass der Körper die Formel  $C_{19}H_{16}N_4O$ .

0.1365 g Substanzgaben 22 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	17.69	17.72 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 736.

Seiner Bildungsweise nach war er Diazobenzoldiphenylharnstoff:



Es ist auffällig, dass dieser Diazoharnstoff, wie auch alle übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen, weit zersetzlicher ist, als die von Goldschmidt und Holm dargestellten analogen Körper der Benzylaminreihe. Während diese ohne Veränderung in Alkohol, selbst in warmem, gelöst werden können und erst beim Kochen mit ziemlich concentrirten Säuren zersetzt werden, zerfallen die rein aromatischen Diazoharnstoffe beim Kochen mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung, und selbst ganz verdünnte Säuren bewirken in den meisten Fällen rasche Zersetzung. Werden die Diazoharnstoffe erwärmt, so schmelzen sie unter plötzlicher, starker Gasentwicklung.

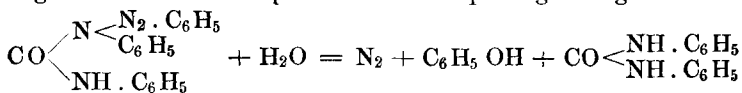
Die Spaltung wurde mit 10procentiger Schwefelsäure ausgeführt und zwar in der Weise, dass in die Mischung des Körpers und der Säure Wasserdampf eingeleitet wurde. Die mit dem Wasserdampf flüchtigen Producte wurden in einer Vorlage aufgefangen. Als der Diazobenzoldiphenylharnstoff (2 g) in dieser Weise behandelt wurde, fand sofort lebhaft Gasentwicklung statt. Das zuerst überdestillirende Wasser zeigte intensiv den Geruch nach Phenylcyanat, später reinen Phenolgeruch. In der Vorlage setzten sich bald weisse Kryställchen ab. Im Kolben hinterblieb ein in einer röthlichen Flüssigkeit schwimmender bräunlich gefärbter Körper. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 1.3 g. Diese Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie besass den Schmelzpunkt 232°, war demnach Diphenylharnstoff, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1095 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 719 mm Druck.

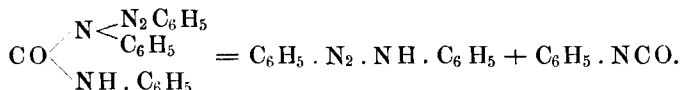
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
N	13.35	13.21 pCt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt etwas Anilin gelöst, das durch die Chlorkalkreaction und den Schmelzpunkt der Acetylverbindung identificirt wurde. Der Inhalt der Vorlage wurde filtrirt, der auf dem Filter zurückgebliebene Körper besass nach dem Umkrystallisiren den Körper 230°, war demnach Diphenylharnstoff, der jedenfalls aus dem übergegangenen Phenylcyanat entstanden war. Im Filtrat wurde reichlich Phenol durch Ueberführung in symmetrischen Tribromphenol nachgewiesen.

Die Entstehung dieser Körper ist folgendermaassen zu erklären. Der grössere Theil des Körpers erleidet eine Spaltung im folgenden Sinne:



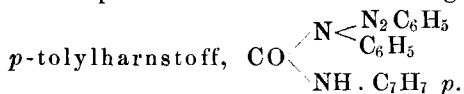
Diese Art der Spaltung wollen wir als die Diazospaltung bezeichnen. Weiter aber verläuft noch eine andere Reaction, die wir Cyanatspaltung nennen. Es wird nämlich unter Regenerirung von Diazoamidobenzol Phenylcyanat gebildet, ähnlich der Entstehung von Senfölen aus den Thioharnstoffen.



Das Diazoamidobenzol zerfällt natürlich sofort in Stickstoff, Anilin und Phenol. Das Phenylcyanat wird zum Theil mit den Wasserdämpfen übergetrieben und bildet dann in der Vorlage Diphenylharnstoff, zum Theil wird es von der kochenden Säure sofort in Kohlensäure und Anilin zerlegt.

#### Diazoamidobenzol und *p*-Tolylecyanat.

Auch mit *p*-Tolylecyanat reagirt Diazoamidobenzol unter Bildung eines Diazoharnstoffs. Die Bedingungen der Darstellung und Reinigung des Körpers sind dieselben wie beim Diazobenzoldiphenylharnstoff. Die neue Verbindung bildet mikroskopische, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 134°. Sie ist der Bildung nach Diazobenzolphenyl-



0.1048 g Substanz gaben 16.4 cem feuchten Stickstoff bei 18° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O
N	17.20	16.97 pCt.

Die Spaltung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie bei der vorigen Verbindung. Auch hier wurde starker Cyanatgeruch wahrgenommen. Im Kolben hinterblieb ein fester Körper, der sich als *p*-Tolylphenylharnstoff erwies. Er zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist den richtigen Schmelzpunkt 211°, die Analyse stimmte auf die Formel C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O.

0.152 g Substanz gaben 17 cem feuchten Stickstoff bei 20° und 722 mm Druck.

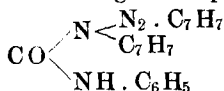
	Gefunden	Berechnet
N	12.18	12.39 pCt.

In der vom Tolyphenylharnstoff abfiltrirten Flüssigkeit wurde sowohl Anilin, als auch *p*-Toluidin nachgewiesen. In der Vorlage wurden geringe Menge eines festen Körpers vom Schmelzpunkt 245° gefunden, offenbar *p*-Ditolylharnstoff, ferner war Phenol vorhanden. Der *p*-Tolylphenylharnstoff verdankt seine Entstehung der Diazospaltung des Diazobenzolphenyl-*p*-tolylharnstoffs, der *p*-Ditolyl-

harnstoff hingegen der Cyanatspaltung, indem sich das zuerst entstandene *p*-Tolylycyanat in diesen Körper umwandelt. Das *p*-Toluidin rührt von jenem Theil des Tolylycyanats her, der nicht mit den Wasserdämpfen übergegangen ist.

*p*-Diazoamidotoluol und Phenylecyanat.

Das in gewöhnlicher Weise bereitete Reactionsproduct bildet feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 116°. Es ist seiner Entstehung nach *p*-Diazotoluol-*p*-tolylyphenylharnstoff,



0.121 g gaben	18.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 714 mm Druck.	
	Gefunden	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O
	N 16.48	16.28 pCt.

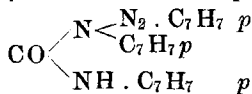
Bei der Spaltung blieb im Kolben *p*-Tolylyphenylharnstoff zurück, der durch den Schmelzpunkt 211° und die Analyse identificirt wurde.

0.122 g gaben	13.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 717 mm Druck.	
	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
	N 12.28	12.39 pCt.

Ferner wurden Anilin und *p*-Toluidin nachgewiesen. In der Vorlage hatte sich Diphenylharnstoff abgeschieden, im Wasser waren reichliche Mengen *p*-Kresol gelöst. Der Diphenylharnstoff und das Anilin sind als Umsetzungsproducte des bei der Cyanatspaltung freigewordenen Phenylecyanats aufzufassen.

*p*-Diazoamidotoluol und *p*-Tolylycyanat.

Das Einwirkungsproduct bildet lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Es ist *p*-Diazotoluol-*p*-Ditolylharnstoff,



0.1152 g gaben	16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 716 mm Druck.	
	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O
	N 15.73	15.64 pCt.

Bei der Spaltung blieb im Kolben *p*-Ditolylharnstoff zurück. Dieser besass nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 261°.

0.158 g gaben	16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 727 mm Druck.	
	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O
	N 11.36	11.67 pCt.

Weiter war *p*-Toluidin entstanden, in der Vorlage fand sich ebenfalls *p*-Ditolylharnstoff und *p*-Kresol.

Es hat sich also aus dem Studium der symmetrischen Diazokörper ergeben, dass die aus ihnen durch Einwirkung von Phenyl- oder *p*-Tolylcyanat entstehenden Diazoharnstoffe beim Erwärmen mit Säuren stets nach zwei Richtungen zerfallen. Einerseits erfolgt die Diazospaltung, andererseits die Cyanatspaltung. Das Product derselben, das Cyanat, lässt sich, wenn man im Wasserdampfstrom arbeitet, entfernen, und man hat es also in seiner Gewalt die Umbildung desselben in einen Harnstoff in der Reaktionsmischung selbst zu verhindern. Nachdem dieses Resultat erzielt war, stand nichts mehr im Wege, die Phenylcyanatmethode zur Constitutionsbestimmung rein aromatischer gemischter Diazoamidokörper zu verwenden, wie wir dies im zweiten Theil unserer Arbeit zeigen.

### B) Gemischte Diazoamidoverbindungen.

#### 1. Diazoamidobenzoltoluol.

Diese längst bekannte Verbindung, die durch die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf *p*-Toluidin oder von *p*-Diazotoluolchlorid auf Anilin erhalten werden kann, ist ihrer Constitution nach noch nicht sicher aufgeklärt, da sie, wie neuerdings wieder von Nölting und Binder<sup>1)</sup> dargethan wurde, bald wie Diazobenzol-*p*-toluidin, bald wie *p*-Diazotoluolanilin und endlich auch wie ein Gemenge dieser Isomeren reagiren kann. Zum Zweck der Constitutionsbestimmung stellten wir uns den Körper nach der von Nölting und Binder (loc. cit.) angegebenen Vorschrift dar, in dem wir 1 Molekül Diazobenzolchlorid auf 1 Molekül Base, die in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt war einwirken liessen, und zwar liessen wir sowohl Diazobenzolchlorid auf *p*-Toluidin, wie auch *p*-Diazotoluolchlorid auf Anilin einwirken. Die auf beide Weise gewonnenen Präparate wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt.

#### Diazoamidobenzoltoluol und Phenylcyanat.

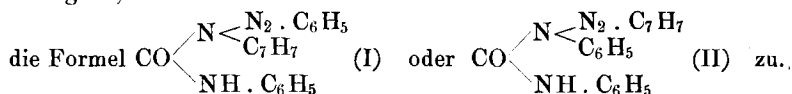
Der Diazoamidokörper (aus Diazobenzolchlorid und Toluidin bereitet) wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat erwärmt. Die Anfangs klare Lösung begann bald reichlich feine, weisse Naeeln abzuscheiden. Diese wurden durch Auskochen mit Aether gereinigt und zeigten dann den Schmelzpunkt 126°. Unter dem Mikroskop betrachtet erwies sich die Substanz völlig einheitlich. Der Analyse zufolge lag ein Additionsproduct gleicher Moleküle Diazoamidobenzoltoluol und Phenylcyanat vor.

0.1582 g gaben 25.5 cem feuchten Stickstoff bei 21° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O
N	17.16	16.97 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3004.

Da ein unzweifelhaft einheitliches Reactionsproduct erhalten worden war, so war damit schon ausgeschlossen, dass das Diazoamidobenzoltoluol ein Gemenge von zwei Isomeren ist oder doch bei Ausschluss von Wasser wie ein solches reagirt. Es war nur noch zu entscheiden, welche der beiden Formeln  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$  und  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  ihm zukommt. Je nachdem die eine oder die andere richtig ist, kommt dem bei  $126^\circ$  schmelzenden Diazoharnstoff entweder



Die Spaltung mit Schwefelsäure, unter den oben angegebenen Bedingungen ausgeführt, musste dies entscheiden. Im ersten Fall musste als Spaltungsproduct *p*-Tolyphenylharnstoff zurückbleiben, im zweiten Diphenylharnstoff.

Die Spaltung des Diazoharnstoffs verlief ebenso wie bei den Diazoharnstoffen der symmetrischen Diazoamidkörper. Es fand lebhaft Gasentwicklung statt und mit den Wasserdämpfen destillierte etwas Phenylcyanat, das sich alsbald zu Diphenylharnstoff umsetzte, sowie viel phenolartige Substanzen. Der im Kolben zurückgebliebene Harnstoff wurde von etwas beigemengtem Farbstoff in der Weise gereinigt, dass die alkoholische Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure gekocht wurde. So wurde sie stark entfärbt. Aus der Lösung wurden 5 Krystallisationen des Harnstoffs gewonnen. Sie zeigten folgende Schmelzpunkte:

Fraction	Schmelzpunkt
I	$210^\circ$
II	$210^\circ$
III	$210-211^\circ$ ;
IV	$209^\circ$
V (stark gefärbt)	$207^\circ$

Der Schmelzpunkt des *p*-Tolyphenylharnstoffs ist zu  $211^\circ$  angegeben, der des Diphenylharnstoffs zu  $235^\circ$ . Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass nur *p*-Tolyphenylharnstoff als directes Spaltungsproduct entstanden war. Zum Ueberfluss wurden Fraction I und III analysirt.

Fraction I. 0.0902 g gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^\circ$  und 723 mm Druck.

Fraction III. 0.1592 g gaben 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^\circ$  und 723 mm Druck.

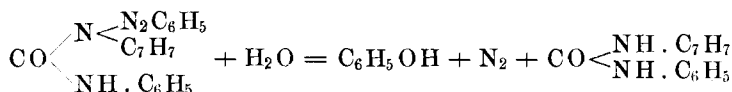
	Gefunden		Berechnet
	Fract. I	Fract. II	für $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12.24	12.27	12.39 pCt.

Ausser *p*-Tolyphenylharnstoff waren bei dem Spaltungsprocess noch Anilin, *p*-Toluidin, Phenol und *p*-Kresol entstanden, ferner,



wie schon vorhin erwähnt, Phenylcyanat, das sich in Diphenylharnstoff verwandelt in der Vorlage vorfand. Die Entstehung desselben, sowie der Basen, des Kresols und eines Theils des Phenols erklärt sich durch die Cyanatspaltung. Die Diazospaltung hingegen hat den *p*-Tolylphenylharnstoff und die Hauptmenge des Phenols geliefert. Jedenfalls ergibt der Versuch mit Sicherheit, dass der bei 126° schmelzende Diazoharnstoff Diazobenzol-*p*-tolylphenyl-

harnstoff,  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ , ist, denn nur ein solcher kann die angegebenen Spaltungsproducte bei der Diazospaltung liefern:



Weiter folgt dann aus der Constitution des Diazoharnstoffs, dass der Ausgangskörper, des Diazoamidobenzoltoluol, Diazobenzol-*p*-toluidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , ist.

Wir haben weiter ein Diazoamidobenzoltoluol, das aus *p*-Diazotoluolchlorid und Anilin bereitet war, unter den gleichen Bedingungen mit Phenylcyanat behandelt. Wie nicht anders zu erwarten war, erwies sich das Einwirkungsproduct mit dem Diazobenzol-*p*-tolylphenylharnstoff als in jeder Hinsicht identisch.

#### Diazoamidobenzoltoluol und *p*-Tolylycyanat.

Um die oben erhaltenen Resultate zu prüfen, haben wir den Diazoamidokörper (ein Präparat, das aus *p*-Diazotoluolchlorid und Anilin bereitet war) noch mit *p*-Tolylycyanat behandelt und zwar sowohl in Ligroïn-, als auch in ätherischer Lösung. In beiden Fällen erwiesen sich die Reactionsproducte als einheitlich. Der aus Ligroïn gewonnene Körper bildete kleine, dicke, glänzende Prismen, der aus Aether gewonnene concentrische Nadelbüscheln. Schmelzpunkt 130°. Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ .

0.1706 g gaben 25.1 cem feuchten Stickstoff bei 17.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.04	16.28 pCt.

Die Verbindung musste nach Analogie mit der aus Phenylcyanat

erhaltenen Diazobenzol-*p*-Ditolylharnstoff,  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{cases}$ ,

sein. In der That verhielt sie sich bei der Spaltung, wie ein derartiger Körper, indem im Kolben *p*-Ditolylharnstoff zurückblieb. Das in ähnlicher Weise, wie bei der vorigen Verbindung ent-

färbte Spaltungsproduct wurde in 3 Krystallisationen gewonnen, wovon die erste den Schmelzpunkt  $260^{\circ}$ , die zweite den Schmelzpunkt  $258^{\circ}$  zeigte, während die dritte, stark gefärbte bei  $245^{\circ}$  schmolz. *p*-Ditolylharnstoff schmilzt bei  $263^{\circ}$ . Die erste Krystallisation wurde analysirt.

0.1686 g gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$
N	11.74	11.67 pCt.

Die weiteren Spaltungsproducte waren wieder Anilin, *p*-Toluidin und in der Vorlage Phenol, *p*-Kresol, sowie *p*-Ditolylharnstoff, der abgespaltenem *p*-Tolylycyanat seine Entstehung verdankt.

Auch der Versuch mit Tolylycyanat ergibt als sicheres Resultat, dass dem Diazoamidobenzoltoluol die Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$  zukommt.

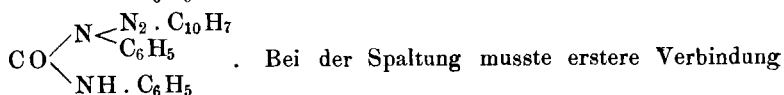
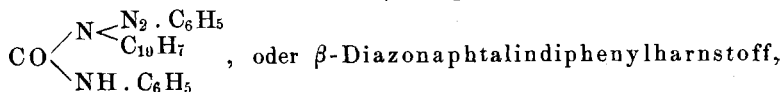
## 2. Diazoamidobenzol- $\beta$ -naphtalin.

Dieser Diazoamidokörper wurde nach den Angaben von Nölting und Binder aus  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid und Anilin bereitet und zeigte die von diesen Forschern angegebenen Eigenschaften. Zum Zweck der Constitutionsbestimmung wurde der Körper in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat erwärmt. Sofort schied sich ein Diazoharnstoff aus, der nach dem Waschen mit Aether weiße, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt  $123^{\circ}$  bildete. Er besass die Zusammensetzung  $C_{23}H_{18}N_4O$ .

0.142 g gaben 20.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $20.5^{\circ}$  und 714 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	15.60	15.30 pCt.

Dem Diazoamidokörper konnte entweder die Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$  oder die Formel  $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  zukommen. Für letztere sprach die Bildungsweise. Je nachdem war dann der Diazoharnstoff Diazobenzol- $\beta$ -naphtylphenylharnstoff,



$\beta$ -Naphtylphenylharnstoff,  $CO \begin{cases} NH \cdot C_{10}H_7 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} \beta$  liefern, letztere hingegen Diphenylharnstoff.

Bei der Zersetzung, die in gewöhnlicher Weise unter Phenylcyanatentwicklung verlief, hinterblieb im Kolben ein intensiv roth-

gefärbter fester Körper. Dieser wurde in heissem Alkohol, der ihn ziemlich schwer aufnimmt, gelöst und mit Zinnchlorür gekocht, bis die rothe Farbe verschwunden war. Dann wurde mit Wasser gefällt und der weisse Niederschlag aus vielem heissen Alkohol umkrystallisirt. So wurden kurze, weisse, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 220 bis 221° erhalten, die die Zusammensetzung eines Naphtylphenylharnstoffs besaßen.

0.2084 g gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
N	10.84	10.69 pCt.

Um die Identität dieses Körper mit dem noch nicht beschriebenen  $\beta$ -Naphtylphenylharnstoff nachzuweisen, stellten wir uns diese Verbindung aus  $\beta$ -Naphtylamin und Phenylcyanat dar. Der so erhaltene Körper stimmte in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Spaltungsproducte völlig überein. Dass er wirklich  $\beta$ -Naphtylphenylharnstoff war, bewies die Analyse.

0.1232 g gaben 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
N	10.94	10.69 pCt.

Das Auftreten von  $\beta$ -Naphtylphenylharnstoff beweist unzweideutig,

dass dem Diazoharnstoff die Formel  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_{10} \text{H}_7 \end{cases} \beta \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \end{cases}$  zukommt, und

der Diazoamidokörper selbst ist Diazobenzol-Naphtylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N<sub>2</sub> · NH · C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>  $\beta$ . Es ist also, wie bei den Diazoamidokörpern so häufig, bei der Bildung des Körpers aus  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid und Anilin eine Umlagerung eingetreten.

### 3. Diazoamidotoluol- $\beta$ -naphtalin.

Diesen Diazoamidokörper bereiteten wir durch Einwirkung von  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid (1 Molekül) auf *p*-Toluidin (1 Molekül), das in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt ist. Der gelbe Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. So wurden feine, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132° erhalten. Der Analyse zufolge besass der Körper die Formel C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>.

0.128 g gaben 19.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.24	16.09 pCt.

Um zu entscheiden, ob *p*-Diazotoluol- $\beta$ -naphtylamin, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> · N<sub>2</sub> · NH · C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, oder  $\beta$ -Diazonaphtalin-*p*-toluidin, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> · N<sub>2</sub> · NH · C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, vorlag, wurde wieder der Diazoharnstoff mittelst Phenylcyanat bereitet und zwar unter den bei der vorigen Verbindung angegebenen Be-

dingungen. Der neue Körper bildete feine, weisse Nadeln, die bei 110° schmolzen. Er besass die Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}N_4O$ .

0.1137 g gaben 15.9 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.96	14.74 pCt.

Der Körper ist der Spaltung zufolge *p*-Diazotoluol- $\beta$ -naph-

tylphenylharnstoff,  $CO \begin{cases} N \begin{cases} N_2 \cdot C_7H_7 & p \\ C_{10}H_7 & \beta \end{cases} \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$  Als Spaltungsproduct

wurde nämlich wiederum  $\beta$ -Naphtylphenylharnstoff gewonnen, wie aus den Eigenschaften und der Analyse des erhaltenen Productes hervorging.

0.1092 g gaben 11.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$
N	11.12	10.69 pCt.

#### 4. *p*-Bromdiazamidobenzoltoluol.

Der Diazoamidkörper wurde durch Einwirkung von *p*-Bromdiazobenzolchlorid (aus *p*-Bromanilin) (1 Molekül) auf in Alkohol gelöstes *p*-Toluidin (2 Molekül) und Ausfällen der Mischung mit Wasser gewonnen. Er wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So wurden, gelbe, lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 126° erhalten. Der Analyse zufolge hat der Körper die Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}BrN_3$ .

0.1234 g gaben 17.1 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.82	14.48 pCt.

Die möglichen Formeln des Körpers sind  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$  und  $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$ . Das Einwirkungsproduct von Phenylcyanat bildete weisse, glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 124°. Es besitzt die Formel  $C_{20}H_{17}BrN_4O$ .

0.1354 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.04	13.69 pCt.

Bei der Spaltung wurde ein fester Rückstand erhalten, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist weisse Kryställchen vom nicht ganz scharfen Schmelzpunkt 245° bildete. Er war der Analyse nach

*p*-Bromdiphenylharnstoff,  $CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_4Br & p \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$

0.1124 g gaben 0.0698 g Bromsilber.

0.1175 g gaben 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}BrN_2O$
Br	26.65	27.49 pCt.
N	9.91	9.63 »

Aus der Mutterlauge, aus welcher dieses Product auskrystallisirt war, wurde durch Eindunsten eine neue Krystallisation erhalten, die ebenfalls um 245° schmolz. Der Analyse nach bestand sie gleichfalls aus *p*-Bromdiphenylharnstoff.

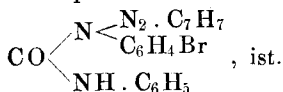
0.2134 g gaben 19.5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	9.78	9.63 pCt.

*p*-Bromdiphenylharnstoff ist demnach, Farbstoffe abgerechnet, das einzige im festen Rückstand der Spaltung enthaltene Product. Wir haben übrigens diese Verbindung, um sie noch näher zu charakterisiren, auch direct aus *p*-Bromanilin und Phenylcyanat bereitet. Die Eigenschaften stimmten mit den oben angegebenen überein. Auch bei diesem völlig reinen Product konnte kein ganz scharfer Schmelzpunkt beobachtet werden.

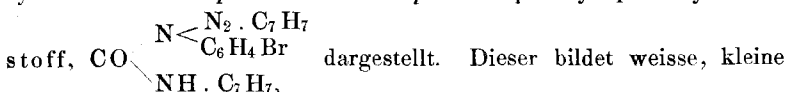
Von weiteren Spaltungsproducten beobachteten wir *p*-Bromanilin, Anilin und etwas *p*-Toluidin, in der Vorlage fand sich etwas Diphenylharnstoff, sowie eine Mischung von viel *p*-Kresol mit wenig *p*-Bromphenol.

Aus dem Resultat der Spaltung folgt, dass der Diazoharnstoff *p*-Diazotoluol-*p*-bromdiphenylharnstoff,



Der Diazoamidokörper ist demnach *p*-Diazotoluol-*p*-Bromanilin, *p*-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> · N<sub>2</sub> · NH · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-*p*.

Wir haben aus dieser Verbindung durch Einwirkung von *p*-Tolylcyanat auch den *p*-Diazotoluol-*p*-Bromphenyl-*p*-Tolylharnstoff,



Nadeln vom Schmelzpunkt 129°.

0.1197 g gaben 14.9 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>4</sub> O
N	13.17	13.23 pCt.

### 5. *p*-Bromdiazamidobenzol.

Aus diesem schon lange bekannten Diazoamidokörper entsteht durch Phenylcyanat ein bei 115° schmelzender Diazoharnstoff, dessen Zusammensetzung durch die Formel C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>BrNO<sub>4</sub> ausgedrückt wird.

0.1715 g lieferten 0.0836 g Bromsilber. 0.1 g gaben 12.8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 730 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
Br	20.74	20.25 pCt.
N	14.18	14.18 »

Der Körper ist, wie aus der Spaltung hervorgeht, Diazobenzol-

*p*-bromdiphenylharnstoff,  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \end{matrix} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ . Als Spaltungsproduct entsteht nämlich *p*-Bromdiphenylharnstoff, wie aus dem Schmelzpunkt und der Analyse hervorging.

0.154 g gaben 13.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 727 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrNO}_2$
9.82	9.63 pCt.

Damit ist nachgewiesen, dass das *p*-Bromdiazooamidobenzol als Diazobenzol-*p*-Bromanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$  aufzufassen ist.

Durch Einwirkung von *p*-Tolylcyanat auf *p*-Bromdiazooamidobenzol entsteht der bei 138° schmelzende Diazobenzol-*p*-bromphenyl-

*p*-tolylharnstoff,  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \end{matrix} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{cases}$ .

0.1018 g gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 715 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$
N 13.81	13.69 pCt.

#### 6. *p*-Bromdiazooamidobenzol- $\beta$ -naphtalin.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid (1 Mol.) auf *p*-Bromanilin (1 Mol.), das in eine Natriumacetatlösung eingetragen war, dargestellt. Der gelbe Niederschlag wurde aus Benzol umkrystallisirt. So wurden kleine, derbe, gelbe Prismen erhalten, die bei 164° schmolzen. Die Analyse ergab die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_3$ .

0.172 g gaben 20.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 719 mm Druck.

Gefunden	Berechnet
N 12.94	12.88 pCt.

Der Diazoharnstoff, der durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die ätherische Lösung des Diazoamidokörpers bereitet wurde, bildete weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140°. Er besass die Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$ .

0.1512 g gaben 18.25 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 716 mm Druck.

Gefunden	Berechnet
N 12.98	12.58 pCt.

Der Körper ist, wie aus der Gleichung hervorgeht,  $\beta$ -Diazonaphtalin-

*p*-bromdiphenylharnstoff,  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \end{matrix} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ . Beim

Kochen mit Säuren wird Phenylcyanatgeruch wahrgenommen, *p*-Bromphenol destillirt über, während im Kolben nach dem Erkalten ein

rother Niederschlag vermischt mit glänzenden, weissen Blättchen wahrzunehmen war.

Dieses Gemenge wurde abfiltrirt, gewaschen und dann mit kalter Natronlauge behandelt. Hierbei gingen die Blättchen in Lösung. Sie erwiesen sich als  $\beta$ -Naphthol. Der rothe Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und die rothe Lösung mittels Zinnchlorür entfärbt. Aus ihr schieden sich beim Erkalten schöne, weisse Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 238—245° schmolzen. Sie erwiesen sich als *p*-Bromdiphenylharnstoff.

0.1424 g gaben 0.0914 g Bromsilber.

0.2058 g gaben 18.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}BrN_2O$
Br	27.31	27.49 pCt.
N	9.73	9.63 »

Nachdem auf diese Weise die Constitution des Diazoharnstoffes festgestellt ist, folgt für den Diazoamidokörper die Formel  $\beta$ - $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$  *p*. Er ist also  $\beta$ -Diazonaphthalin-*p*-bromanilin.

#### 7. *p*-Nitrodiazoamidobenzol.

Wir haben diesen Körper, der nach der Vorschrift von Nölting und Binder dargestellt worden war, zuerst in Benzollösung der Einwirkung von Phenylcyanat unterworfen. Hierbei zeigte es sich, dass nach kurzem Erwärmen der Mischung lebhaft Gasentwicklung eintrat. Die Lösung färbte sich tief dunkel und setzte reichliche Mengen eines krystallinischen Niederschlages ab. Dieser wurde mit Benzol gewaschen und sodann aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. So wurden hellgelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 202° erhalten. Der Analyse zufolge lag eine Verbindung der Formel  $C_{13}H_{11}N_3O_3$  vor.

0.1504 g gaben 23.1 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.22	16.39 pCt.

Der Körper war nichts anderes, als *p*-Nitrodiphenylharnstoff,  $CO < \begin{matrix} NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} p$ . Dies wurde, da diese Verbindung noch nicht beschrieben zu sein scheint, noch dadurch festgestellt, dass sie mit Kali zerlegt wurde. Hierbei entstanden Kohlensäure, Anilin, Ammoniak und *p*-Nitrophenol.

Die Entstehung des *p*-Nitrodiphenylharnstoffes erklärt sich in der Weise, dass der Diazoamidokörper zunächst mit Phenylcyanat einen Diazoharnstoff liefert, der sich aber bei der Temperatur des siedenden Benzols unter Stickstoffentwicklung zersetzt. In der That haben wir bei diesen und ähnlichen nitrirten Diazoharnstoffen beobachtet, dass sich dieselben beim Ermärmen mit Benzol unter Gasentwicklung und

Bildung eines Nitroharnstoffes einerseits, Schmierem andererseits zersetzen.

Da in unserem Falle *p*-Nitrodiphenylharnstoff gebildet wurde, so musste der intermediär entstandene Diazoharnstoff Diazobenzol-

*p*-nitrodiphenylharnstoff,  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{matrix} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$  *p* gewesen sein.

Dem *p*-Nitrodiazoamidobenzol kommt dann die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  *p* zu, es ist also Diazobenzol-*p*-nitranilin.

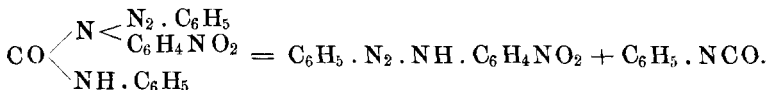
Um den Diazoharnstoff zu isoliren, liessen wir Phenylcyanat auf die ätherische Lösung des *p*-Nitrodiazoamidobenzols einwirken. So wurden weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhalten. Die Analyse bewies das Vorliegen des Diazobenzol-nitrodiphenylharnstoffes.

0.1197 g gaben 21.3 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$
N	19.09	19.39 pCt.

In heissem Benzol löste sich der Körper unter Gasentwicklung und Abscheidung von *p*-Nitrodiphenylharnstoff.

Wir versuchten, den Diazoharnstoff durch Säuren zu spalten. Die Zersetzung geht sehr rasch vor sich, verläuft aber fast ausschliesslich im Sinne der Cyanatspaltung. In der Vorlage sammelte sich eine weit reichlichere Menge von Diphenylharnstoff als sonst an, während im Kolben eine klare Lösung, der nur wenig dunkles Harz beigemischt war, zurückblieb. Sie enthielt grosse Mengen von *p*-Nitranilin. Der Diazoharnstoff zerfällt demnach beim Kochen mit Säuren zuerst fast ausschliesslich im Sinne folgender Gleichung:



Der regenerirte Diazomidokörper zerfällt natürlich sofort weiter in *p*-Nitranilin, Stickstoff und Phenol, während das Phenylcyanat Diphenylharnstoff liefert. Wie man sieht, kann man die Spaltung mit Säuren bei derartigen Körpern nicht zur Constitutionsbestimmung anwenden, einen Ersatz hierfür bietet die oben angegebene Zersetzung durch Kochen mit Benzol.

#### 8. *m*-Nitrodiazoamidobenzol.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Moleküle von *m*-Nitrodiazobenzolchlorid und Anilin bei Gegenwart von Natriumacetatlösung zusammengebracht. Das gelbe Reactionsproduct wurde aus Aether umkrystallisirt, wobei gelbe, zugespitzte, dicke Prismen



vom Schmelzpunkt  $131^{\circ}$  erhalten wurden. Die Analyse bewies das Vorliegen von *m*-Nitrodiazomidobenzol.

0.1447 g gaben 32.3 ccm feuchten Stickstoff bei $27^{\circ}$ und 719 mm Druck.		
	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_2$
	N 23.25	23.14 pCt.

Die ätherische Lösung wurde mit Phenylcyanat erwärmt und sodann mit Ligroin versetzt. Der Diazoharnstoff schied sich in feinen, fast weissen, verzweigten Nadeln aus, die bei  $104^{\circ}$  schmolzen.

0.1164 g gaben 22 ccm feuchten Stickstoff bei $26^{\circ}$ und 717 mm Druck.		
	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{15}N_5O_3$
	N 19.74	19.39 pCt.

Dieser Diazoharnstoff wird, wie die analoge Verbindung des *p*-Nitrodiazoamidobenzols durch Säuren nur im Sinne der Cyanatspaltung zerlegt. Wir kochten ihn daher zum Zweck der Constitutionsbestimmung mit Benzol. Hierbei entwich Stickstoff, sowie etwas Phenylcyanat, das durch den Geruch nachgewiesen wurde, während sich aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit ein gelber Niederschlag in reichlicher Menge absetzte. Dieser wurde mit Benzol gewaschen und sofort analysirt, wobei er sich als ein Nitrodiphenylharnstoff erwies.

0.1124 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei $19^{\circ}$ und 724 mm Druck.		
	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
	N 16.15	16.39 pCt.

Der Körper war offenbar *m*-Nitrodiphenylharnstoff. Für diesen hat Brückner<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt  $187^{\circ}$  angegeben. Wir fanden denselben etwas höher, nämlich bei  $197^{\circ}$ .

Die Entstehung dieses Körpers beweist unzweifelhaft, dass der Diazoharnstoff ein Diazobenzol-*m*-nitrodiphenylharnstoff,

$$CO \begin{cases} N < \begin{matrix} N_2 \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix} \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} m$$
 ist. Das *m*-Nitrodiazoamidobenzol ist demnach Diazobenzol-*m*-nitranilin,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  *m*.

### 9. *m*-Nitrodiazoamidobenzoltoluol.

*m*-Nitrodiazobenzolchlorid (1 Molekül) wurde zu *p*-Toluidin (1 Molekül), das in einer Natriumacetatlösung suspendirt war, eingetragen. Der zuerst harzige Niederschlag verwandelte sich nach zweistündigem Stehen in eine krystallinische Masse, die aus Benzol umkrystallisirt wurde. So gereinigt stellte das *m*-Nitrodiazoamidobenzoltoluol goldgelbe, glänzende Nadelchen vor, die bei  $107^{\circ}$  schmolzen.

0.1316 g geben 26.5 ccm feuchten Stickstoff bei $16.5^{\circ}$ und 720 mm Druck.		
	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_2$
	N 22.16	21.88 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1236.

Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die ätherische Lösung in der Wärme und Verdunstenlassen des Aethers wurde ein Diazoharnstoff von der Formel  $C_{20}H_{17}N_5O_3$  erhalten.

0.1514 g gaben 25.7 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5<sup>o</sup> und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	18.70	18.67 pCt.

Der Körper bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 96<sup>o</sup>. Auch bei dieser Verbindung konnte die Zersetzung mit Säuren nicht zur Constitutionsbestimmung verwendet werden, da wieder nur Cyarat-spaltung eintrat. Daher wurde der Diazoharnstoff mit Benzol gekocht, wobei erst Lösung, dann Gasentwicklung, Dunkelfärbung und endlich Auscheidung eines starken, gelben Niederschlags eintrat. Dieser wurde durch Waschen mit kaltem Benzol gereinigt. Durch den Schmelzpunkt 197<sup>o</sup> und die Analyse wurde er als *m*-Nitrodiphenylharnstoff erkannt.

0.1404 g gaben 21.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16<sup>o</sup> und 718 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	16.46	16.39 pCt.

Nach diesem Resultat ist der Diazoharnstoff *p*-Diazotoluol-

*m*-nitrodiphenylharnstoff,  $CO \begin{cases} N \begin{cases} N_2 \cdot C_7H_7 & p \\ C_6H_4NO_2 & m \end{cases} \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$  und der ursprüngliche Diazoamidokörper *p*-Diazotoluol-*m*-nitranilin,  $p \cdot C_7H_7 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot m$ .

#### 10. *p*-Nitro-*p*-Bromdiazamidobenzol.

Zur Darstellung dieses Diazoamidokörpers liessen wir *p*-Nitrodiazobenzolchlorid auf *p*-Bromanilin, das in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt war, einwirken.

Die aus Benzol umkrystallisirte Verbindung bildete orangerothe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 184<sup>o</sup>.

0.1348 g gaben 22.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24.5<sup>o</sup> und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9BrN_4O_2$
N	17.61	17.45 pCt.

Der Diazoharnstoff, durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die ätherische Lösung des Diazoamidokörpers in der Wärme bereitet, bildete kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 129<sup>o</sup>. Er besass die Zusammensetzung  $C_{19}H_{14}BrN_5O_3$ .

I. 0.143 g gaben 21 ccm feuchten Stickstoff bei 19<sup>o</sup> und 722 mm Druck.

II. 0.1399 g gaben 21 ccm bei 19<sup>o</sup> und 720 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	15.96	16.33	15.91 pCt.

Während die bisher beschriebenen nitrirten Diazoharnstoffe bei der Zersetzung mit Säuren fast ausschliesslich die Cyanatspaltung erlitten, verhält sich diese Verbindung wie die übrigen Diazoharnstoffe, indem die Cyanatspaltung nur bei einer kleinen Menge des Körpers vor sich geht und der grösste Theil die für die Constitutionsbestimmung wichtige Diazospaltung erleidet. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Diazoharnstoffe anderer, durch Combination von Nitrodiazobenzolchloriden mit Bromanilinen erhaltenen Diazoamidokörper.

Wird der bei 129° schmelzende Diazoharnstoff mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so geht nur wenig Phenylecyanat über, im Kolben hinterbleibt ein gelber Niederschlag, der sich nach dem Abfiltriren und Waschen als völlig bromfrei erwies. Er wurde durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Weingeist gereinigt. Die Verbindung schmolz bei 202°, wodurch das Vorliegen von *p*-Nitrodiphenylharnstoff bewiesen war.

Danach ist der Diazoharnstoff als *p*-Bromdiazobenzol-*p*-nitrodiphenylharnstoff,  $\text{CO} \begin{cases} \text{N} \begin{cases} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} & p \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 & p \end{cases} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$  anzusprechen. Der Diazoamidokörper ist dann *p*-Bromdiazobenzol-*p*-nitranilin,  $p \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

#### 11. *m*-Nitro-*p*-Bromdiazamidobenzol.

Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die vorige bereitet. Aus Benzol umkrystallisirt bildet sie gelbe Nadelbüschel, Schmelzpunkt 155°.

0.1502 g gaben 24.5 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 723 mm Druck.  
0.1785 g gaben 0.1056 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_4\text{O}_2$
N	17.72	17.45 pCt.
Br	25.29	24.92 »

Der mittelst Phenylecyanat in ätherischer Lösung bereitete Diazoharnstoff bildet mikroskopische Nadelchen vom Schmelzpunkt 134°. Man kann diesen Körper auch aus der Benzollösung der Diazoamidoverbindung darstellen, schon dies beweist, dass er beständiger ist, als die von nicht bromsubstituirtten Nitrodiazamidokörpern derivirenden. Die Analyse stimmte auf die erwartete Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BrN}_5\text{O}_3$ .

0.1246 g gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	15.98	15.91 pCt.

Bei der Spaltung mit Schwefelsäure (dieselbe muss in diesem Fall eine grössere Concentration besitzen, als sonst angewandt wurde) wurde wieder Entwicklung von etwas Phenylecyanat beobachtet. Im

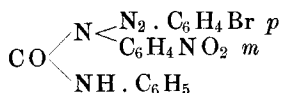
Kolben hinterblieb ein bromfreier, gelber Niederschlag, der aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurde. Er erwies sich durch den Schmelzpunkt  $197^{\circ}$  und die Analyse als *m*-Nitrodiphenylharnstoff.

0.1529 g gaben 22.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $17.5^{\circ}$  und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	16.33	16.39 pCt.

Im Filtrat von dem Nitrodiphenylharnstoff fand sich *m*-Nitranilin, wenig Bromanilin und Anilin, letzteres wohl von der Zersetzung eines Theils des abgespaltenen Phenylcyanats durch die Säure herrührend. In der Vorlage fand sich etwas Diphenylharnstoff und viel *p*-Bromphenol.

Nach dem Ergebniss der Spaltung war das Einwirkungsproduct von Phenylcyanat auf *m*-Nitro-*p*-bromdiazamidobenzol *p*-Bromdiazobenzol-*m*-nitrodiphenylharnstoff,



Dem *m*-Nitro-*p*-bromdiazamidobenzol kommt daher die Formel  $p \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{ Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \text{ } m$  zu, es ist *p*-Bromdiazobenzol-*m*-nitranilin.

## 12. *m*-Nitro-*m*-bromdiazamidobenzol.

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise wie die oben besprochenen aus *m*-Nitrodiazobenzolchlorid und *m*-Bromanilin bereitet. Sie bildet, durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt, schöne gelbe Nadeln, die bei  $106^{\circ}$  schmelzen.

0.1372 g gaben 22.4 ccm feuchten Stickstoff bei  $17.5^{\circ}$  und 718 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9\text{Br}N_4O_2$
N	17.83	17.45 pCt.

Da der Diazamidkörper in Aether ziemlich schwer löslich ist, so muss man ihn zur Bereitung des Diazoharnstoffs in Aether suspendiren und längere Zeit mit Phenylcyanat erwärmen. So werden weisse Nadeln erhalten, die durch Auskochen mit viel Aether gereinigt werden. Der Körper schmilzt bei  $128^{\circ}$  und besitzt die Zusammensetzung  $C_{19}H_{14}\text{Br}N_5O_3$ .

0.1494 g gaben 22.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.04	15.91 pCt.

Bei der Spaltung, die wie bei der vorigen Verbindung mit etwas stärkerer Schwefelsäure als gewöhnlich vorgenommen wurde, erhielten

wir einen bromfreien gelben Körper, der sich durch den Schmelzpunkt (196°) und die Analyse als *m*-Nitrodiphenylharnstoff erwies.

0.068 g gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 20.5° und 720 mm Druck.

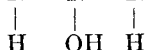
Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	15.88	16.39 pCt.

Darnach war der bei 128° schmelzende Körper *m*-Bromdiazobenzol-*m*-nitrodiphenylharnstoff,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N \begin{cases} \leftarrow N_2 C_6H_4Br \\ \leftarrow C_6H_4NO_2 \end{cases} m$

Die aus *m*-Nitrodiazobenzolchlorid und *m*-Bromanilin bereitete Verbindung ist also *m*-Bromdiazobenzol-*m*-nitranilin,  $m C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2 m$ .

Wir haben auch versucht, das *m-p*-Dinitrodiazoamidobenzol mit Phenylcyanat zu condensiren, um dessen Constitution zu ergründen. Es gelang uns aber leider nicht, daraus einen Diazoharnstoff zu erhalten. Die Ursache hiervon ist vielleicht die äusserst geringe Löslichkeit des Körpers in den bei der Phenylcyanatreaction anwendbaren Lösungsmitteln.

Fasst man die von uns erhaltenen Resultate zusammen, so findet man, dass die gemischten Diazoamidokörper sich sämmtlich als völlig einheitliche Verbindungen von ganz bestimmter Constitution verhalten. Weder ist man berechtigt anzunehmen, dass in manchen derselben, wie z. B. in dem ganz besonders auffallend im Sinne zweier Formeln reagirenden Diazoamidobenzoltoluol, durch Krystallisation nicht trennbare Mischungen zweier isomerer Verbindungen vorliegen, noch auch, dass sie »tautomere« Körper sind, in denen das Imidwasserstoffatom zwischen zwei Stickstoffatomen hin und her schwingt. Diese Annahmen sind durch unsere Beobachtung, dass alle gemischten Diazoamidoverbindungen nur einen, völlig einheitlichen Diazoharnstoff liefern, unhaltbar geworden. Das merkwürdige Verhalten mancher Glieder dieser Körperklasse, gleichzeitig im Sinne zweier Formeln zu reagiren, ist darauf zurückzuführen, dass alle derartigen Reactionen in Gegenwart von Wasser, Säuren, Alkalien, Phenolen u. s. w. vor sich gehen, wobei Umlagerungen wohl möglich sind. Wenn das Diazoamidobenzoltoluol von verdünnten Säuren in ein Gemenge von Anilin, Toluidin, Phenol und Kresol gespalten wird, so findet das seine Erklärung darin, dass in der wässrigen Flüssigkeit zunächst ein Hydrat  $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \text{---} N \cdot C_7H_7$



oder vielleicht auch ein analog constituirtes Additionsproduct gleicher Moleküle Diazoamidokörper und

Säure gebildet wird. Ein solcher Körper kann dann eben nach zwei Richtungen zerfallen. Aehnliche Verhältnisse dürften auch bei anderen Umsetzungen, wie z. B. bei der Reduction, wobei zwei Hydrazine und zwei Basen der Anilinreihe entstehen<sup>1)</sup>, vorherrschen<sup>2)</sup>.

Was die Vertheilung der zwei in den gemischten Diazoamidokörpern enthaltenen Radicale an dem Complex  $-N=N.NH$  anbelangt, so gestatten auch hierin unsere Untersuchungen einen Schluss zu ziehen. Es hat sich gezeigt, dass in den von uns untersuchten Verbindungen die Gruppe  $NO_2.C_6H_4.N=N-$  niemals vorkommt, gleichgültig, wie die Stellung der Nitrogruppe ist. Weiter haben wir gefunden, dass in den nicht nitrirten bromhaltigen Diazoamidokörpern der Bromphenylrest nie an die Diazogruppe, sondern stets an die Imidgruppe gebunden ist. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass von zwei stark verschiedenen Radicalen stets das negativere an die Imidgruppe gebunden ist. Dies gilt aber nnr für solche Diazoamidokörper, die rein aromatische Radicale enthalten. In den von Goldschmidt und Holm beschriebenen Verbindungen aus Diazochloriden und Benzylamin ist es im Gegentheil gerade der positivere Benzylrest, der an die Imidgruppe gebunden ist. Zu obigem Satz ist auch schon A. Sarauw<sup>3)</sup> gekommen, dem allerdings ein viel geringeres Beobachtungsmaterial zu Gebot stand. Ob die Regel bei zwei einander sehr ähnlichen Radicalen stets eintritt, oder aber ob hierbei nicht vielleicht das Moleculargewicht des Radicals eine Rolle spielt, lässt sich auf Grund unserer Versuche noch nicht entscheiden. Wird der Phenyl- und der *p*-Tolylrest combinirt, so tritt letzterer mit der Imidgruppe in Verbindung. Es ist aber noch durchaus nicht entschieden, ob der *p*-Tolylrest der negativere ist. Nach Thomsen<sup>4)</sup> haben Anilin und Toluidin gleich grosse Neutralisationswärmen, nach

<sup>1)</sup> Nölting und Binder, diese Berichte XX, 3005.

<sup>2)</sup> Da es sich gezeigt hat, dass die gemischten Diazoamidokörper bei Ausschluss von Wasser, als Körper von ganz bestimmter Constitution reagiren, so lag der Gedanke nahe, auch andere als tautomer (im Sinne von Laar) betrachtete Verbindungen unter ähnlichen Verhältnissen zu untersuchen. Das so reactionsfähige Phenylecyanat bot auch hierzu ein geeignetes Mittel. Ich habe gemeinschaftlich mit Hrn. A. Meissler die Einwirkung dieses Körpers auf eine Reihe von als tautomer geltenden Verbindungen zu studiren begonnen, um zu sehen, in welchem Sinne sie bei Ausschluss von Wasser reagiren. Diese Untersuchung, die unter Anderem auch die Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers umfasst, ist schon ziemlich weit vorgeschritten, und hoffen wir in nicht zu langer Zeit darüber berichten zu können.

H. Goldschmidt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 45.

<sup>4)</sup> Untersuchungen, I, S. 410.

Luginin<sup>1)</sup> kommt sogar dem Toluidin eine etwas grössere Neutralisationswärme zu; der *p*-Tolylrest wäre demnach also der positivere. Ueber diese Verhältnisse sollen neue Untersuchungen, die im Wintersemester angestellt werden, Aufschluss geben.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

#### 474. E. Eger: Ueber *p*-Nitro-*m*-amidobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 10. August.)

Wenn im Allgemeinen die Nitrirung aromatischer Amine sehr leicht vor sich geht, so wird sie durch eine in den Benzolkern eingetretene Sulfogruppe um ein Erhebliches erschwert und ist bis jetzt blos gelungen, wenn die Amidogruppe vorher acetylirt wurde.

Die erste Nitrirung einer Amidosulfonsäure wurde von R. Nietzki und Th. Benckiser<sup>2)</sup> mit der Acetylsulfanilsäure ausgeführt. Es war dabei von vornherein anzunehmen, dass die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe treten würde, da die Parastellung durch die Sulfogruppe besetzt war

Bei der Metamidobenzolsulfosäure liegen die Verhältnisse insofern anders, als hier von vornherein ein Schluss auf die Constitution der etwa entstehenden Nitrosulfosäure nicht möglich war; denn bei dieser Säure fallen die bestimmenden Einflüsse der Acetylamido- und Sulfogruppe nicht wie bei der Sulfanilsäure auf einen Punkt zusammen. Ich habe daher auf Veranlassung des Hrn. Dr. Witt eine Nitrirung der Acetylmamidobenzolsulfosäure vorgenommen. Die Nitrogruppe konnte dabei sowohl in die Ortho- oder Parastellung zur Amidogruppe als auch in die Metastellung zur Sulfogruppe eintreten, da alle diese Stellungen frei sind.

Es wurde zunächst das rohe Natriumsalz der Metamidobenzolsulfosäure, von welchem ich durch die Freundlichkeit der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin eine grössere Menge erhielt, mit dem Doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid acetylirt und der entstehende dicke Brei sofort zur Nitrirung verwandt. Die rohe Reactionsmasse wurde in dem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpetersäure (spec. Gewicht 1.385), welche vorher ihrem vierfachen Gewicht con-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1877, 103.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 294.