

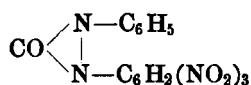
317. Martin Freund: Verwandlung des Trinitrohydrazobenzols in Mononitrosodinitroazobenzol.

(Aus der chemischen Abtheilung des Berliner pharmakol. Instituts.)

(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor etwa Jahresfrist habe ich in Gemeinschaft mit B. B. Goldsmith¹⁾ eine neue Klasse von Verbindungen aufgefunden, welche bei der Einwirkung von Phosgen oder Thiophosgen auf Hydrazide entstehen und die als Derivate des Carbizins resp. Sulfocarbizins betrachtet wurden.

Ich habe damals auch, in der Hoffnung zu dem Trinitrodiphenylcarbizin



zu gelangen, das von E. Fischer²⁾ beschriebene Trinitrohydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, mit einer Benzollösung von Phosgen zwei bis drei Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. An Stelle der schönen, rothen Krystalle, aus welchen das Ausgangsmaterial besteht, war das Rohr nach der Digestion mit einer reichlichen Menge eines gelben, in Wasser und Alkohol fast unlöslichen Pulvers erfüllt. Dasselbe löste sich in heissem Eisessig und krystallisirte daraus beim Erkalten in prachtvollen, goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 248° . Die Analyse derselben zeigte jedoch, dass sich nicht die erwartete Verbindung von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_7$ (C = 45.2 pCt., H = 2.03 pCt., N = 20.3 pCt.) gebildet hatte, sondern dass ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5$ entstanden war:

0.1986 g Substanz gaben 0.3496 g Kohlensäure und 0.0488 g Wasser.

0.1490 g Substanz gaben 31.5 ccm Stickstoff bei 25° und 753 mm Barometerstand.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.84	48.01	— pCt.
H	2.3	2.7	— „
N	23.25	—	23.5 „

Die neue Verbindung unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von dem Trinitrohydrazobenzol durch den Mindergehalt von einem Molekül Wasser. Eine weitere Beobachtung bestätigte alsbald die Annahme, dass bei der Einwirkung der Benzollösung von Phosgen letzteres gar nicht in Reaction getreten sei, sondern dass nur die erhöhte Temperatur eine Wasserabspaltung hervorgerufen habe. Nach

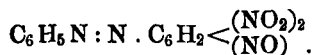
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1240 und 2456.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190.

der Angabe von E. Fischer lässt sich nämlich das Trinitrohydrazobenzol aus Eisessig umkrystallisiren; als ich nun zur Reinigung jener Verbindung eine Portion derselben in siedendem Eisessig zu lösen versuchte, beobachtete ich, dass die rothe Farbe der Krystalle in gelb umschlug. Auf weiteren Zusatz von Eisessig trat Lösung ein und beim Erkalten schieden sich goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 248° ab, die sich in jeder Beziehung mit den oben beschriebenen identisch erwiesen. Wie Eisessig, so ist auch reine Ameisensäure im Stande beim Kochen jene Umwandlung zu bewerkstelligen.

Es war somit erwiesen, dass die Bildung des neuen Körpers von der Formel $C_{12}H_7N_5O_5$ aus dem Trinitrohydrazobenzol durch Abspaltung eines Moleküls Wasser sich vollzieht.

Da die beiden an den Stickstoffatomen hängenden Wasserstoffatome sehr leicht oxydabel sind, so lag die Annahme nahe, dass ein Sauerstoffatom, welches nur einer der Nitrogruppen entnommen sein konnte, mit diesen beiden Wasserstoffatomen ausgetreten sei, unter Bildung eines Mononitrosodinitroazobenzols



Der Nachweis der Nitrosogruppe vermittelt der Liebermannschen Reaction gelang jedoch nicht. — Noch wurde damals constatirt, dass der gelbe Körper sich in wenig Anilin mit rothbrauner Farbe löst, und dass diese Lösung auf Zusatz von Alkohol feine, bronceartige Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 222° absonderte. Als ich vor einiger Zeit, in der Absicht, jene Untersuchung wieder aufzunehmen, mich mit der einschlägigen Litteratur beschäftigte, stiess ich auf eine Abhandlung von Willgerodt und Ferko¹⁾, in welcher dieselben unter Anderem auch die Verwandlung beschreiben, welche das Trinitrohydrazobenzol beim Kochen mit Eisessig erleidet. Jene Forscher haben dabei einen bei 247.5° schmelzenden, in goldgelben Blättchen krystallisirenden Körper erhalten, der also ohne Zweifel mit der von mir beobachteten Verbindung identisch ist. Merkwürdiger Weise jedoch haben Willgerodt und Ferko bei der Analyse Zahlen erhalten, aus denen sie die Formel $C_{12}H_7N_5O_4$ ableiten. — Beachtenswerth dabei ist jedoch, dass in allen drei Stickstoffbestimmungen, deren Resultate in der Abhandlung angeführt werden, der Stickstoff um mehr als ein Procent zu niedrig gefunden, während die Kohlenwasserstoffzahlen mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{12}H_7N_5O_4$	für $C_{12}H_7N_5O_5$	I.	II.	III.
N	24.56	23.25	23.15	23.26	23.42 pCt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 345.

Willgerodt und Ferko fassen die von ihnen erhaltene Verbindung als ein Dinitrosomononitroazobenzol auf; zur Bildung eines solchen Körpers muss sich also aus dem Trinitrohydrazobenzol ausser den Elementen von einem Molekül Wasser noch ein Sauerstoffatom abspalten. Nun verläuft aber die Reaction so ausserordentlich glatt, dass letztere Annahme sehr unwahrscheinlich wird.

Ich habe zur endgültigen Entscheidung dieser Frage neuerdings ein bei 248° schmelzendes Präparat, welches mir von früher her noch zur Verfügung stand, nochmals analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

0.1985 g Substanz gaben 0.3459 g Kohlensäure und 0.0467 g Wasser.
0.1752 g Substanz gaben 0.3085 g Kohlensäure und 0.0418 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{12}H_7N_5N_4$	für $C_{12}H_7N_5O_5$	I.	II.
C	50.52	47.84	47.53	48.02 pCt.
H	2.46	2.3	2.61	2.64 »

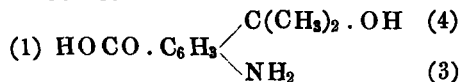
Die aus dem Trinitrohydrazobenzol entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 248° besitzt also die Formel $C_{12}H_7N_5O_5$.

318. H. G. Söderbaum und O. Widman: Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols.

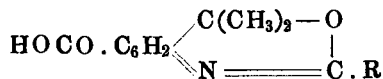
[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor mehreren Jahren ¹⁾ hat der Eine von uns (Widman) gefunden, dass die Amidooxypropylbenzoëssäure:



bei der Behandlung mit Säureanhydriden, resp. -chloriden, so leicht in condensirte Basen, die sogenannten Cumazonsäuren, von dem Typus:



übergeht, dass man sogar nur bei Anwendung einer gewissen Vorsicht die uncondensirten Säureamide isoliren kann. Dies machte es a priori wahrscheinlich, dass sich in analoger Weise der *o*-Amido-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2576.