

**463. St. Niementowski: Ueber einige nitrirte Diazoamidoverbindungen.**

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den Darstellungen des *m*-Nitrobenzonitrils nach dem Sandmeyer'schen Verfahren habe ich wiederholt die Beobachtung gemacht, dass beim Diazotiren des *m*-Nitrilanilins ein gelber, harziger Körper entsteht, der sich der Reaction entzieht. Diazotirt man nämlich in der beim *p*-Nitrilanilin von T. Sandmeyer<sup>1)</sup> angegebenen Weise, so tritt im ersten Moment beim Eingiessen der Natriumnitritlösung in die salzsaure *m*-Nitrilanilinlösung eine milchige Trübung auf, welche sich beim Schütteln des Kolbens zu hellgelbem, harzigen Niederschlage zusammenballt. Wenn man nun ohne Rücksicht auf diesen Niederschlag die Diazolösung in die Kupfercyanür-cyanalkaliumlösung einträgt, so bleibt er ungelöst in der Reactionsmasse zurück und kann durch Auskochen mit Wasser oder durch Destillation mit Wasserdämpfen vom *m*-Nitrobenzonitril getrennt werden. Der auf diese Weise gewonnene rohe Körper schmilzt bei ca. 184° C. mit Zersetzung und ist in allen öfters gebrauchten Solventien wie auch in Säuren und Alkalien fast ganz unlöslich. Nur aus Amylalkohol lässt er sich umkrystallisiren und scheidet sich aus den in der Siedehitze gesättigten Lösungen in goldgelben, glänzenden Nadelchen vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 191—192° C.

I. 0.1823 g exsiccatorrockner Substanz gaben 0.3410 g Kohlensäure und 0.0564 g Wasser.

II. 0.2170 g exsicc. Substanz gaben 0.4053 g Kohlensäure und 0.0674 g Wasser.

III. 0.1020 g exsicc. Substanz gaben 22.2 ccm Stickstoff bei 15° C. und 735 mm Barometerstand.

für NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .N <sub>2</sub> .NH.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NO <sub>2</sub>	Berechnet		Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	144	50.17	51.01	50.93	— pCt.
Hg	9	3.14	3.43	3.42	— »
N <sub>5</sub>	70	24.39	—	—	24.72 »
O <sub>4</sub>	64	22.30	—	—	— »
	<u>287</u>	<u>100.00</u>			

Ein besonderer Versuch überzeugte mich, dass die Kupfercyanür-cyanalkaliumlösung an der Bildung dieses Körpers keinen Antheil hat. Der beim Zusammenbringen des Natriumnitrits mit salzsaurem *m*-Nitrilanilin entstehende gelbe, flockige Niederschlag wurde vor

<sup>1)</sup> Traugott Sandmeyer, diese Berichte XVIII, 1492.

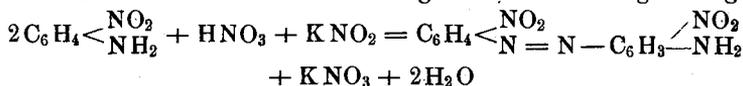
dem Eingiessen der Lösung in die Kupfercyanürceyanalkaliumlösung auf dem Filter gesammelt. — Aus 13.8 g *m*-Nitranilin erhielt ich auf diese Weise 7 g des Niederschlages — und aus der Diazolösung nach dem Sandmeyer'schen Verfahren erhielt ich noch 5 g des reinen *m*-Nitrobenzonnitrils. — Der Niederschlag krystallisirte diesmal aus Amylalkohol in rubinrothen Nadeln und schmolz unter Zersetzung bei 191° C.

0.37565 g Substanz gaben 0.6980 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C 50.17	50.67 pCt.
H 3.14	3.29 »

Die Ergebnisse der Analysen und die Eigenschaften des Körpers überzeugten mich, dass derselbe als identisch mit zwei anderen, unter verschiedenen Namen in der Literatur vor Jahren beschriebenen Substanzen aufzufassen ist, nämlich mit dem von P. Griess <sup>1)</sup> im Jahre 1862 durch Einleiten der salpetrigen Säure in die alkoholische Lösung des *m*-Nitranilins dargestellten *m*-Diazoamidonitrobenzols vom Schmp. 195.5° C., und dem von Hallmann <sup>2)</sup> durch Einwirkung des Kaliumnitrits und Salpetersäure auf alkoholische Lösung des *m*-Nitranilins dargestellten Dinitroamidoazobenzols vom Schm. 175—176° C. Wie ich mich durch directen Vergleich der Körper von Griess und Hallmann überzeugte, sind dieselben untereinander und weiter auch mit dem von mir analysirten Körper identisch.

Im Sinne der von Hallmann aufgestellten Reaktionsgleichung



habe ich 27.5 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und dann in kleinen Portionen mit wässriger Lösung von 8.5 g Kaliumnitrit versetzt. Es schied sich 24 g (85 pCt. der theoretischen Menge) des gelben Niederschlages ab und aus dem weingeistigen Filtrate wurden noch durch Wassersatz 2 g unveränderten *m*-Nitranilins zurückgewonnen. Der gelbe Niederschlag, der nach dem Austrocknen bei ca. 180° C. schmolz, wurde durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol gereinigt, wobei sich der Schmelzpunkt auf 195° C. erhob.

Beim Umkrystallisiren aus Amylalkohol erhielt ich Fractionen, die bei gleichem Schmelzpunkte und sonst übereinstimmenden Eigenschaften rubinroth oder hell goldgelb gefärbt waren. Ich bin der Ansicht, dass der vollkommen reinen Verbindung die hellgelbe Farbe zukommt, und dass die rubinrothe nur durch eine schwer zu entfernende fremde Beimischung, vielleicht durch den in Dinitroamidoazobenzol umgelagerten Diazoamidokörper bedingt wird.

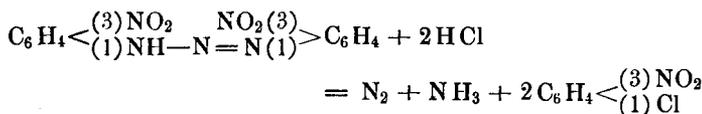
<sup>1)</sup> Peter Griess, Ann. chem. Pharm. **121**, 272.

<sup>2)</sup> Hallmann, diese Berichte IX, 389.

Die Unterschiede in den Schmelzpunktangaben von Griess und mir einerseits und von Hallmann andererseits finden ihre Erklärung in dem Umstande, dass Hallmann keine ganz reine Substanz in den Händen gehabt hat, er hat nämlich ein durch Umkrystallisiren nicht gereinigtes Rohproduct analysirt.

Es war nun von besonderem Interesse, festzustellen, welche Constitutionsauffassung, die von P. Griess oder diejenige von Hallmann die richtige sei. Gewisse Gründe, wie z. B. die Analogie, welche in der Entstehung dieses Körpers und der Bildung der meisten Diazoamidokörper herrscht, sprachen für die Griess'sche Auffassung, während z. B. die grosse Beständigkeit des Körpers, der, wie Hallmann angiebt, sogar die Erhitzung mit concentrirter Salzsäure auf 130° sehr gut verträgt, für die von Hallmann aufgestellte Constitutionsformel sprach. Um diese Streitfrage zu entscheiden, habe ich folgende Versuche angestellt:

Die nach Hallmann's Vorschrift dargestellte Substanz wurde mit concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.17) zehn Stunden auf 185° C. im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das dunkel gefärbte, theilweise sogar verkohlte Reactionsproduct wurde im Wasserdampfströme destillirt. Aether entzieht dem Destillate ein gelbes Oel, welches nach kurzem Stehen fest wurde und bei 46–47° C. schmolz. Der Körper wurde mit dem *m*-Chlornitrobenzol identificirt. In dem Destillationsrückstande konnte ich keine krystallisirende Substanz auffinden, die Spaltung ist demnach offenbar nach der Gleichung:



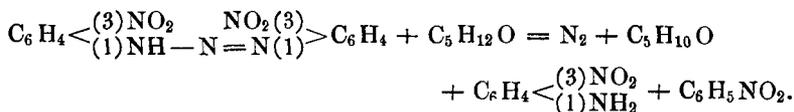
verlaufen, und nur der zu niedrigen Temperatur, die Hallmann bei seinen Versuchen angewandt hat, ist es zuzuschreiben, dass er die Spaltung nicht bewerkstelligen konnte.

Die Spaltung durch Alkohol habe ich wegen der äusserst geringen Löslichkeit des *m*-Diazoamidonitrobenzols in Aethylalkohol nicht mit demselben, sondern mit Amylalkohol durchzuführen versucht. Das Diazoamidonitrobenzol erwies sich aber auch dem Amylalkohol gegenüber sehr beständig, es erlitt nämlich auch bei dreissigstündigem Kochen mit demselben gar keine Veränderung. Die Spaltung ging erst vor sich bei zehnstündigem Erhitzen auf 185° C. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Stickstoff. Der harzige, dunkel gefärbte Röhreninhalt wurde im Wasserdampfstrom destillirt. Es geht Amylalkohol mit einer gelblich gefärbten, nach Nitrobenzol riechenden Substanz über. Das Destillat wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, aus der sauren Lösung wurde Amylalkohol durch Wasserdampf entfernt,

der saure Rückstand eingedampft, das auskrystallisirte Zinndoppelsalz durch Natronlauge zersetzt und die sich dabei ausscheidende ölige Base wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Das Oel wurde darauf seinen sämtlichen Reactionen nach unzweifelhaft als Anilin erkannt, der mit Wasserdampf flüchtige Theil der Spaltungsproducte war demnach Nitrobenzol.

Aus dem wässrigen Rückstande von der Destillation mit Wasserdämpfen krystallisirt das *m*-Nitranilin in gelben langen Nadeln vom Schmp. 114° C. aus. Daneben bleibt noch eine harzartige, dunkelroth gefärbte Substanz zurück, die höchst wahrscheinlich das durch intramolekulare Umlagerung aus *m*-Diazoamidonitrobenzol entstandene Dinitroamidoazobenzol vorstellte.

Die Spaltung durch Amylalkohol findet ihren Ausdruck, wie nicht anders zu erwarten war, in folgender Gleichung:



Abgesehen von diesen Spaltungen ergibt sich für den untersuchten Körper die Formel eines Diazoamidonitrobenzols unzweifelhaft aus seinem Verhalten aromatischen Aminien und Phenolen gegenüber. — Mit salzsaurem Anilin in Anilininlösung zusammengebracht, reagirt es heftig bei der Temperatur des Wasserbades unter Bildung eines tiefroth gefärbten Azofarbstoffes. Das Gleiche findet statt beim salzsauren  $\alpha$ -Naphthylamin, nur besitzt der entstehende Farbstoff eine mehr violette Nuance. Etwas träger verläuft die Umsetzung mit salzsaurem  $\beta$ -Naphthylamin, wie auch mit Phenol und beiden Naphtolen. Bei der Reindarstellung dieser Farbstoffe stösst man auf erhebliche Schwierigkeiten — die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen nur annähernd mit den von der Theorie verlangten — deswegen muss ich die näheren Angaben über die Eigenschaften dieser Körper auf spätere Zeit verschieben.

In dem von Hallmann beim *m*-Nitranilin befolgten Verfahren besitzen wir eine sehr bequeme Methode zur Darstellung nitrirter Diazoamidoverbindungen. Ich habe nach dieser Methode zwei weitere Diazoamidokörper dargestellt und zwar aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin und aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin.

**Diazoamidonitrotoluol aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin.** 30.4 g *m*-Nitro-*p*-Toluidin (Schmp. 114° C.) wurden in 250 g Alkohol suspendirt, mit 7.5 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und mit 8.5 g einer gesättigten Kaliumnitritlösung versetzt. Es scheidet sich ein flockiger, dunkel rothbraun gefärbter Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Aethylalkohol bei 163° C. schmolz.

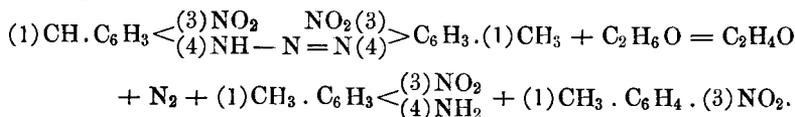
Er ergab bei den Analysen folgende Zahlen:

I. 0.2659 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0.5200 g Kohlensäure und 0.1058 g Wasser.

II. 0.2381 g Substanz gaben 48.2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 738 mm Barometerstand.

		Berechnet		Gefunden	
für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 & \text{NO}_2 \\ \text{NH} & \text{N}=\text{N} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$				I.	II.
$\text{C}_{14}$	168	53.33		53.33	— pCt.
$\text{H}_{13}$	13	4.13		4.42	— »
$\text{N}_5$	70	22.22		—	22.49 »
$\text{O}_4$	64	20.32		—	— »
	<hr/>	<hr/>			
	315	100.00			

Das Diazoamidonitrotoluol krystallisirt in dunkel rothbraunen, verästelten Nadelchen, die bei 163° C. ohne Zersetzung schmelzen. Es ist in siedendem Aethylalkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in Amylalkohol, bedeutend leichter löslich in gewöhnlichem Aether und in Schwefelkohlenstoff. In Benzol, Aceton und Chloroform ist es schon in der Kälte sehr leicht löslich. In Petroläther (Fr. 60—70°) sehr schwer löslich. Durch Erhitzen mit Alkohol auf 170° C. im zugeschmolzenen Rohr wurde es in *m*-Nitro-*p*-Toluidin und *m*-Nitrotoluol gespalten, was die Diazoamidnatur des Körpers vollkommen bestätigt.



Neben dem Diazoamidonitrotoluol entstehen noch aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin bei der Einwirkung der salpetrigen Säure das *m*-Nitro-*o*-Toluol und ein in Alkohol fast ganz unlöslicher, bei 275° schmelzender rother Körper, der zweifellos mit dem von Buchka<sup>1)</sup> beobachteten Nebenproducte identisch ist.

Diazoamidonitrotoluol aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin. Wurde ganz ähnlich wie der vorher beschriebene Körper, aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin<sup>2)</sup> (Schmp. 107°), gewonnen. Es krystallisirt aus Weingeist in langen, hellgelben Nadeln, die bei 212° C. unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. Mit Aminen und Phenolen reagirt es unter Bildung rother und violetter Farbstoffe.

<sup>1)</sup> K. Buchka, diese Berichte XXII, 832.

<sup>2)</sup> Nölting und Collin, diese Berichte XVII, 268.

Der im Exsiccator getrocknete Körper wurde analysirt:

I. 0.2615 g Substanz gaben 0.5086 g Kohlensäure und 0.1042 g Wasser.

II. 0.1557 g Substanz gaben 31.1 ccm Stickstoff bei 735 mm Barometerstand und 21° C.

		Berechnet			Gefunden	
für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 & \text{NO}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{N} = \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$				I.	II.	
$\text{C}_{14}$	168	53.33		53.04	—	pCt.
$\text{H}_{13}$	13	4.13		4.42	—	»
$\text{N}_5$	70	22.22		—	22.10	»
$\text{O}_4$	64	20.32		—	—	»
	<hr/>					
	315	100.00				

Lemberg, den 30. September 1889.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 464. A. Lipp: Ueber $\gamma$ -Pentylenglycol und sein Anhydrid (Tetrahydromethylfurfuran).

(Eingegangen am 9. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der Aufschrift genannten Verbindungen lassen sich ganz entsprechend darstellen, wie das früher von mir beschriebene  $\delta$ -Hexylenglycol und sein Anhydrid <sup>1)</sup>, auch haben sie mit letzteren als niedere Homologe die grösste Aehnlichkeit. Obwohl das  $\gamma$ -Pentylenglycol und sein Anhydrid schon von Freer und Perkin jun. <sup>2)</sup> erhalten wurden, so sind doch die Angaben darüber so spärlich und mangelhaft, dass ich es als Pflicht betrachtete, die seiner Zeit von mir <sup>3)</sup> über diese Substanzen in Aussicht gestellten Versuche zum Abschluss zu bringen und die erhaltenen Resultate mitzuthemen.

$\gamma$ -Pentylenglycol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$ .

Zu seiner Darstellung werden 20 g Acetopropylalkohol in der 2—3fachen Menge Wassers gelöst und dann in einzelnen Portionen von etwa je 50 g 3 procentiges Natriumamalgam hinzugesetzt und fleissig geschüttelt. Die Reduction findet ziemlich lebhaft statt, so dass sich die Temperatur beträchtlich erhöht. Von Zeit zu Zeit wird mit Salzsäure neutralisirt und neues Natriumamalgam hinzugesetzt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3275.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2566 und Journ. chem. soc. 1887, 836.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3286.