

ich an der früher von mir gegebenen Formel $C_5H_7(CH_2CH_2OH)NCH_3$ fest, doch habe ich auch das Schema $C_5H_7(CHOHCH_3)NCH_3$ in Betracht gezogen, so dass dem Metatropin die erste Formel zukäme, wofür auch sein höherer Siedepunkt spricht. Dagegen stimmt mit der anderen Auffassung die Umwandlung von Tropin in Metatropin besser überein.

Breslau, den 19. Juni 1890.

272. Eug. Lellmann und Harald Boye:
Ueber intramoleculare Umsetzung einer Diazosalzgruppe mit einem Phenolrest.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

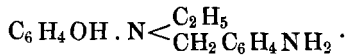
Vor wenigen Wochen haben wir gezeigt¹⁾, wie gewisse Farbstoffe, nämlich die vom Tetrahydrochinolin derivirenden Indamine, durch intramoleculare Reduction entfärbt werden, indem der hierzu erforderliche Wasserstoff aus einer anderen Gegend des Moleküls zur chromophoren Gruppe hinwandert. Die Beobachtung dieser Entfärbungserscheinung brachte uns auf den Gedanken, ob es nicht andererseits ermöglicht werden könnte, einen Farbstoff zu erzeugen, indem man in einem und demselben Molekül die zur Bildung des chromophoren Atomcomplexes erforderlichen Gruppen aufspeicherte, die sonst in verschiedenen Molekülen enthalten zu sein pflegen. Es ist nun in der That gelungen, die hierzu erforderlichen Bedingungen aufzufinden, und es soll im Nachfolgenden die Bildung eines Azofarbstoffes durch intramoleculare Einwirkung einer Diazosalzgruppe auf einen Phenolrest beschrieben werden.

Lässt man in alkoholischer Lösung ein Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid auf zwei Moleküle Monoäthylmetaamidophenol²⁾ auf dem Wasserbade einige Stunden einwirken und destillirt hierauf den Alkohol

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1374.

²⁾ Wir sind der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für gütige Unterstützung mit einem Präparat dieser Verbindung zu Danke verpflichtet.

ab, so hinterbleibt ein dunkles, sehr dickflüssiges Oel, welches wiederholt mit Wasser zur Aufnahme des entstandenen salzsauren Aethylamidophenols geschüttelt wurde. Behandelt man das Product unter fortgesetztem Kneten nun mit verdünnter Salzsäure, so zerfällt es allmählich zu einem hellgrauen krystallinischen Pulver, dem, seiner Bildungsweise und der gleich zu schildernden Reduction nach zu urtheilen, die Bezeichnung salzsaures *o*-Nitrobenzyläthylmetaamidophenol; $C_6H_4OH \cdot N \left\langle \begin{array}{l} C_2H_5 \\ CH_2C_6H_4NO_2 \end{array} \right. \cdot HCl$ zukommt. Die Verbindung lässt sich aus heisser Salzsäure umkrystallisiren; im übrigen wurde sie nicht weiter untersucht, sondern sogleich der Amidirung unterworfen. Um diese auszuführen, lösten wir das Chlorhydrat in concentrirter Salzsäure, setzten etwas mehr als die berechnete Menge Zinnchlorür hinzu und liessen die Flüssigkeit einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sodann erwärmten wir noch einige Stunden im Wasserbade und verjagten schliesslich den grössten Theil der Salzsäure. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser gossen wir die gekühlte Lösung in kaltes Schwefelammon und beobachteten hierbei die Abscheidung einer neuen Base in kleinen, fast farblosen, glänzenden Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 145° schmolzen. Diese Verbindung ist, wie die nachstehende Stickstoffbestimmung zeigt, das erwartete *o*-Amidobenzyläthylmetaamidophenol von der Formel



0.4000 g lieferten 40.2 ccm Stickstoff bei 16° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11.57	11.46 pCt.

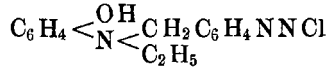
Löst man diese Amidobase in viel verdünnter Salzsäure (1 Volumen concentrirte auf 2 Volumen Wasser) und giebt zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit die einem Molekül entsprechende Menge Natriumnitrit, so tritt alsbald eine intensive Braunfärbung der Lösung ein. Nach 24stündigem Stehen wurde der Farbstoff mit Natriumacetat in braunen Flocken ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet, wobei er sich in ein dunkelbraunes, grünglänzendes Pulver verwandelte. Die von Hrn. Arnold ausgeführte Analyse ergab, dass gleiche Moleküle der Base und salpetriger Säure unter Austritt von Wasser auf einander gewirkt hatten:



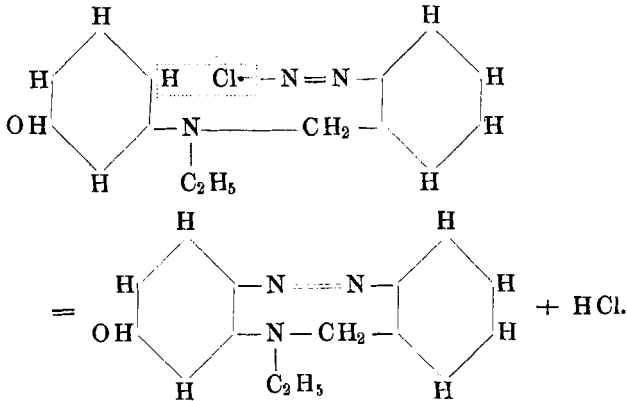
0.1570 g lieferten 0.4065 g Kohlendioxyd und 0.0795 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	71.14	70.78 pCt.
H	5.93	5.63 »

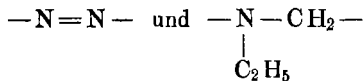
Der Vorgang muss wohl so interpretirt werden, dass die salpetrige Säure mit dem salzsauren *o*-Amidobenzyläthylmetaamidophenol zuerst das Diazochlorid



erzeugte, welches sich dann unter Austritt von Salzsäure in folgenden Azofarbstoff verwandelte:



In dem Diazochlorid lagen die Verhältnisse für eine derartige Ringbildung insofern günstig, als einmal die Gruppe $\text{N}=\text{NCl}$ in der Parastellung zum Hydroxyl eingreifen konnte, und ferner da die beiden verbindenden Atomgruppen



in beiden aromatischen Kernen zu einander die Orthobeziehung einnehmen konnten. Die Verbindung enthält demnach einen achtgliedrigen, aus fünf Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen bestehenden Ring. Als Bezeichnung des Körpers mögen die Namen Azobenzyläthylamidophenol oder Azooxyäthylbenzylanilin dienen.

Die Verbindung verhält sich gegen die Faser ganz wie ein Azofarbstoff und erzeugt auf Seide einen gelbbraunen Ton, der von Säuren und Alkalien kaum verändert wird. Einer Lösung des Farbstoffes in sehr verdünnter Salzsäure lässt sich derselbe durch Seide vollständig entziehen. Durch reducirende Mittel wird die Verbindung entfärbt; sie löst sich ohne Schwierigkeit in Alkohol, Eisessig und Phenol.