

lisirt das entstandene Nitrit in kleinen weissen Nadeln, welche bei 59° schmelzen, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber schwer in Aether lösen. Bei Schmelztemperatur zersetzt sich das Nitrit unter Abgabe von Stickstoff, ebenso unter starkem Aufbrausen beim Behandeln mit Säuren.

Die salpetrige Säure ist in Lösungen des Salzes unschwer durch Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure nachzuweisen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	53.10	53.21	—
H ₁₄	14	6.19	6.41	—
N ₂	28	12.39	—	12.18
O ₄	64	28.32	—	—
	226	100.00.		

Bei Versuchen, diesem Nitrit vorsichtig Wasser zu entziehen, habe ich bislang wohl gelbe Oele, die noch Stickstoff enthielten, nicht aber einen gut charakterisirten Phenyl-diazoessigester erhalten.

Die Versuche sollen nach dieser Richtung fortgesetzt werden.

Die Phenylamidoessigsäure enthält wie die Mandelsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die Mandelsäure ist von Lewkowitsch¹⁾ in zwei entgegengesetzt optisch active Isomere zerlegt worden. Versuche, auf analogen Wegen eine Spaltung der Phenylamidoessigsäure in zwei optisch active Isomere zu erreichen, haben bis jetzt nicht zum Ziele geführt und sollen daher mit den Estern der Phenylamidoessigsäure wiederholt werden.

660. Fr. Heusler: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diazoamidverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Göttingen.]

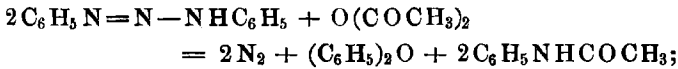
(Eingegangen am 24. December.)

Nachdem O. Wallach und ich vor längerer Zeit²⁾ gezeigt hatten, dass bei der Darstellung des Fluorbenzols aus Benzoldiazopiperidid und Fluorwasserstoffsäure als Nebenproduct Phenyläther entsteht, wurde der Wunsch rege, die Diazoamidverbindungen durch glatt verlaufende Reactionen in Phenyläther und seine Homologen überzu-

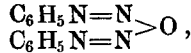
¹⁾ Diese Berichte XVI, 1565 und 2722.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 243, 220.

führen¹⁾. Dieses Ziel konnte erreicht werden, wenn die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diazoamidobenzol im Sinne der folgenden Gleichung verlief:



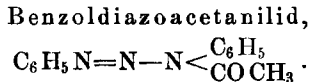
als Zwischenproduct musste bei einem derartigen Reactionsverlauf das bisher unbekannte Diazobenzolanhydrid,



entstehen.

Erwärmt man Diazoamidobenzol mit Essigsäureanhydrid, so tritt eine Reaction von explosionsartiger Heftigkeit ein. Ich habe daher die beiden Körper bei Gegenwart von trockenem Toluol auf einander einwirken lassen; beim Erwärmen dieses Gemisches fand eine ruhige Stickstoffentwicklung statt und es konnte neben Acetanilid ein Oel isolirt werden, das nach Geruch und Siedepunkt Phenyläther hätte sein können. (Ausbeute 26 g aus 196 g Diazoamidobenzol.) Doch wurde von einer Untersuchung desselben abgesehen, nachdem sich ergeben hatte, dass aus Toluol-*p*-diazo-*p*-toluid unter gleichen Bedingungen nicht der erwartete *p*-Kresyläther, sondern ein Kohlenwasserstoff, anscheinend Dibenzyl, entsteht.

Zur Aufklärung dieser Beobachtung habe ich die Zwischenproducte der Reaction zu fassen gesucht und gefunden, dass zunächst das Wasserstoffatom des basischen Restes durch die Acetylgruppe ersetzt wird.



100 g Diazoamidobenzol werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit einer Mischung von 60 g Essigsäureanhydrid und 300 g absolutem Aether übergossen. Nachdem durch Schütteln die vollständige Lösung des Diazoamidobenzols bewirkt ist, verkorkt man das Gefäss und lässt es 5 Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösung färbt sich allmählich braunroth und beginnt schon nach wenigen Tagen lange derbe Nadeln von ausserordentlicher Schönheit auszuscheiden. Schliesslich ist eine compacte, sehr fest an dem Glas anhaftende Krystallmasse gebildet, die durch Abgiessen und Waschen

¹⁾ Erst in neuester Zeit hat Hirsch (diese Berichte XXIII, 3705) eine Methode kennen gelehrt, welche diese bisher so schwer zugänglichen Körper in grösserem Maassstab darzustellen gestattet.

mit Aether von der Mutterlauge¹⁾ getrennt wird. Um die Krystalle aus dem Gefäss zu entfernen, löst man dieselben zweckmässig in 110 ccm warmen Chloroforms, giesst die Lösung in ein geräumiges Becherglas und spült mit wenig Chloroform, dann mit dem doppelten Volumen Aether nach. Rührt man nunmehr um, so erstarrt momentan der Inhalt des Becherglases zu einem Haufwerk von feinen weissen Nadelchen, welche abgesaugt und auf Thon getrocknet bei 129—130° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbente beträgt, wenn man die aus den Mutterlaugen erhaltenen Krystallisationen mitrechnet, 90 g.

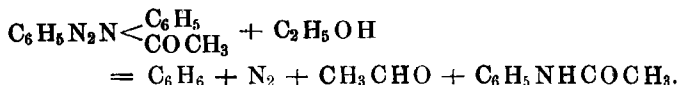
Das dem Körper die Formel des Benzoldiazoacetanilids zukommt, geht aus den folgenden Analysen sowie aus dem chemischen Verhalten der Substanz hervor.

- I. 0.1893 g gaben 0.4868 g Kohlensäure und 0.1004 g Wasser.
 II. 0.1294 g » 0.3329 g » » 0.0719 g »
 III. 0.2339 g » 35.5 ccm Stickstoff bei 9° und 747 mm.

Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 70.29	70.13	70.16	—
H 5.44	5.89	6.17	—
N 17.57	—	—	17.93

Das Benzoldiazoacetanilid ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petroläther, leichter in Essigäther und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Der Körper verpufft beim Erhitzen auf höhere Temperatur und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Phenol, Stickstoff, Essigsäure und Anilin. Von Interesse ist sein Verhalten gegen Alkohole.

Erwärmt man Benzoldiazoacetanilid mit Aethylalkohol, so tritt eine lebhaft Reaction ein gemäss der Gleichung:



Der gebildete Acetaldehyd liess sich leicht durch den Geruch und die Bildung eines Silberspiegels, das Benzol durch Ueberführung in Dinitrobenzol. (Schmp. 88—89°) nachweisen. Das aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirte Acetanilid schmolz bei 112—113°.

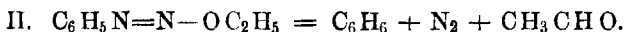
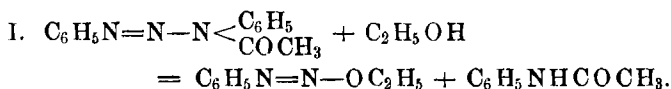
0.1635 g gaben 0.4246 g Kohlensäure und 0.0973 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	71.11	70.82
H	6.66	6.61

¹⁾ Diese Mutterlauge hinterlässt, nachdem die in Lösung befindliche Essigsäure durch Schütteln mit Natronlauge entfernt ist, eine dunkel gefärbte Krystallmasse, die durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether leicht gereinigt werden kann.

Nimmt man statt des Aethylalkohols andere Alkohole, so tritt ebenfalls Reaction ein unter Bildung von Stickstoff und Acetanilid. Aldehydbildung wurde in diesen Fällen nicht beobachtet, übrigens der Gegenstand nicht weiter verfolgt, da sich herausstellte, dass die Reactionen viel weniger glatt verlaufen als bei Anwendung von Aethylalkohol.

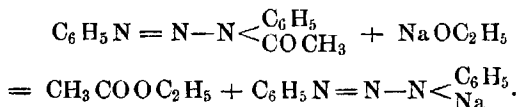
Die Reaction zwischen Benzoldiazoacetanilid und Aethylalkohol verläuft offenbar in 2 Phasen:



Es war nun von hervorragendem Interesse, die Isolirung der bisher unbekanntem Aether des Diazobenzols gemäss Gleichung I zu versuchen; vor allem aus dem Grunde, weil unlängst Curtius¹⁾ gezeigt hat, dass die von Griess dargestellten und als Metallsalze des Diazobenzols angesprochenen Verbindungen keine einfachen Derivate des Diazobenzols sind.

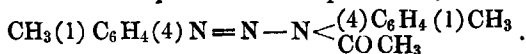
Ich habe daher mehrere Alkohole der fetten und der aromatischen Reihe mit einer Chloroformlösung von Benzoldiazoacetanilid zusammengebracht und die Lösungen in lose verkorkten Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Dabei traten in allen Fällen gleiche Erscheinungen ein; nach mehrstündigem Stehen flogen die Korke von den Kolben ab, eine Erscheinung, die sich wiederholte, wenn die Gefässe von neuem verschlossen wurden. Es folgt daraus, dass die Zersetzung der Aether des Diazobenzols früher beginnt als ihre Bildung beendet ist und es ist mir daher sehr wahrscheinlich, dass diese Körperklasse überhaupt nicht existenzfähig ist²⁾.

Ein durchaus anderes Verhalten wie gegen Alkohol zeigt das Benzoldiazoacetanilid gegen eine alkoholische Natriumalkoholatlösung; die Verbindung löst sich darin mit braunrother Farbe auf, indem gleichzeitig der Geruch von Essigäther auftritt; aus der Lösung fällt Wasser reines Diazoamidobenzol. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3035.

²⁾ Als bei einem derartigen Versuch statt eines Alkohols Phenol angewandt wurde, entstand Oxyazobenzol.

Toluol-*p*-diaoacet-*p*-toluid,

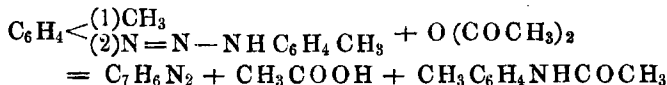
50 g Toluol-*p*-diaoacet-*p*-toluid werden mit 25 g Essigsäureanhydrid und 300 g absolutem Aether zur Lösung gebracht. Beim Stehen färbt sich die Lösung dunkler, ohne indess Krystalle auszuscheiden. Nach 5 wöchigem Stehen schüttelt man zur Entfernung der Essigsäure mit verdünnter Natronlauge, hebt ab und lässt die Lösung verdunsten. Man erhält die neue Verbindung so in Form von langen zarten Nadeln, die nach wiederholtem langsamem Umkrystallisiren aus Aether vollkommen farblos sind und bei 104—105° unter Zersetzung schmelzen.

0.2236 g gaben 0.1294 g Wasser und 0.5864 g Kohlensäure.

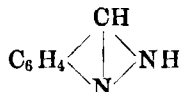
	Ber. für C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	Gefunden
C	71.91	71.52
H	6.36	6.42

Das Toluol-*p*-diaoacet-*p*-toluid ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich. In seinem chemischen Verhalten gleicht es vollständig dem Benzoldiaoacetanilid.

. In anderem Sinne verläuft die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Toluol-*o*-diaoacet-*o*-toluid: es entsteht dabei nach der Gleichung:



Acetoluid und Indazol. Die Bildung dieser von E. Fischer und Kuzel¹⁾ entdeckten Base, der nach E. Fischer und Tafel²⁾ die Formel



zukommt, ist leicht verständlich, wenn man sich der interessanten Bildungsweise des Nitroindazols aus der Diazoverbindung des *p*-Nitro-toluidins erinnert, welche kürzlich³⁾ Witt, Noelting und Grandmougin mitgetheilt haben. Um eine Collision mit diesen Forschern zu vermeiden, habe ich darauf verzichtet, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf solche Diazoamidverbindungen zu untersuchen, welche die Methylgruppe in Orthostellung zur Diazogruppe enthalten und erlaube mir hier nur diejenigen Versuche kurz zu beschreiben, welche die Richtigkeit der obigen Reaktionsgleichung beweisen. †

Was das zu diesen Versuchen benutzte Toluol-*o*-diaoacet-*o*-toluid betrifft, so ist die Bereitung dieser Verbindung, wie schon B. Fischer

1) Ann. Chem. Pharm. 221, 280.

2) Ann. Chem. Pharm. 228, 303.

3) Diese Berichte XXIII, 3635.

und Wimmer¹⁾ beobachtet haben, mit Schwierigkeiten verbunden. Ich habe bei stärkster Winterkälte (-20°) 2 Mol. *o*-Toluidin in ätherischer Lösung mit 1 Mol. Amylnitrit in einer Reibschale zusammengebracht; nach einem halben Tag hatte sich die Masse in einen Krystallkuchen verwandelt, der zerrieben, abgesaugt und anfangs mit 90 procentigem, dann mit verdünnterem Alkohol²⁾ ausgewaschen wurde. Ich erhielt so ein sehr reines bei 51° schmelzendes Präparat von eigelber Farbe.

Eine grössere Menge dieser Substanz wurde in der 5fachen Gewichtsmenge Benzol unter Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid gelöst und bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung am Rückflusskühler gekocht. Nachdem sodann das meiste Benzol abdestillirt war, wurde zur Verseifung des gebildeten Acetorthotoluids mit Salzsäure gekocht und erst aus saurer³⁾, dann aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillirt. Dabei hinterblieb eine harzige Masse, die unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. So wurden weisse Krystalle erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether bei 148 bis 149° schmolzen und auch durch ihren süsslichen Geruch und ihr starkes Sublimationsvermögen sowie durch ihr Verhalten gegen Säuren als Indazol charakterisirt sind. Die Ausbeute an Indazol war nicht sehr beträchtlich.

Uebergiesst man Toluol-*o*-diazoo-*o*-toluid mit einer Lösung von 1 Mol. Essigsäureanhydrid in der doppelten Gewichtsmenge Aether, so tritt lebhaftere Erwärmung ein. Als eine derartige Lösung einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt wurde, konnte nach Verseifung des Acettoluids bereits Indazol nachgewiesen werden. Ob durch dieses oder ein ähnliches Verfahren Indazol in quantitativer Ausbeute erhalten werden kann, habe ich nicht untersucht.

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass auch Benzoldiazopiperidid, indess erst beim Erwärmen, mit Essigsäureanhydrid reagirt. Ich bin in Gemeinschaft mit meinem Collegen Rich. Lorenz im Begriff, diese und verwandte Reactionen zu studiren und bemerke hier nur, dass auch in diesem Falle Phenyläther nicht entsteht.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1581.

²⁾ Ich bediene mich dieses Reinigungsmittels seit Jahren mit bestem Erfolg bei der Bereitung von Diazoamidverbindungen nach dem Verfahren von V. Meyer und Ambühl.

³⁾ Dabei ging ausser Benzol ein im Vacuum bei $125-129^{\circ}$ bei 13 mm siedendes Oel über, das nicht weiter untersucht wurde. (Vgl. oben.)