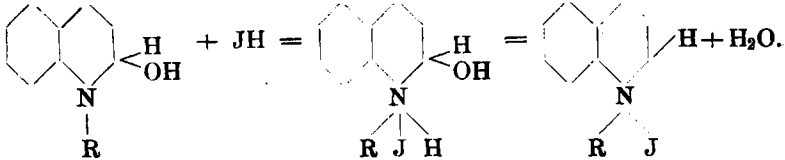


erkläre. Doch sehe ich hier keine Schwierigkeit. Es wird sich zuerst ein Salz der Dihydrobase bilden, welches Wasser abspaltet und in das Ammoniumsalz übergeht, z. B.



Die sogenannten Alkoholate wären nach der veränderten Auffassung der Basen als Sauerstoffäther aufzufassen.

Einige experimentelle Stützen für die neue Formel hoffe ich aus dem Studium der Einwirkung von Brom und Jod auf die Base und Alkoholverbindungen aus Phenylacridinjodmethylat zu gewinnen, sowie aus der trockenen Destillation derselben.

497. E. Noelting, E. Grandmougin und O. Michel: Ueber die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) aus aromatischen Azoimiden.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]
(Vorgetragen von Hrn. O. N. Witt.)

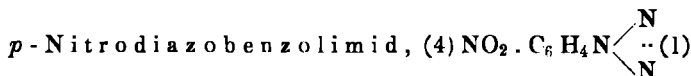
In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ ist angegeben worden, dass Dinitrodiazobenzolimid sich unter dem Einfluss alkoholischer Kalilauge in Stickstoffwasserstoffsäure und Dinitrophenol spaltet, nach der Gleichung:



Es war vor auszusehen, dass auch andere aromatische Azoimide sich in ähnlicher Weise zersetzen würden und die neue Reaction lud nach verschiedenen Richtungen zu weiterem Ausbau ein. Wir haben uns zum Studium derselben mit Hrn. Oscar Michel vereinigt und theilen im Folgenden in Kürze die bis jetzt erhaltenen Resultate mit. Eine ausführlichere Beschreibung derselben und besonders auch die zur Ermittlung der besten Bedingungen ausgeführten längeren Versuchsreihen finden sich in der Doctor-Dissertation des Hrn. Michel, welche demnächst im Druck erscheinen wird.

¹⁾ Noelting und Grandmougin, diese Berichte XXIV, 2546.

Die Reaction ist in manchen Fällen durchaus nicht glatt und liefert zahlreiche Nebenproducte.



Zur Darstellung desselben wird *p*-Nitranilin wie üblich diazotirt und die klare filtrirte Lösung der Diazoverbindung mit der theoretischen Menge Brom (1 Molekül), in concentrirter Bromkaliumlösung (mindestens 1 Molekül Bromkalium enthaltend) gelöst, versetzt. Das Diazoperbromid scheidet sich als voluminöser gelber Niederschlag ab. Bei letzterer Reaction erwärmt sich die Flüssigkeit nicht. Das abfiltrirte und mit Eiswasser ausgewaschene Perbromid wird nun in kleinen Portionen in durch hineingeworfene Eisstücke gekühltes wässriges Ammoniak unter fortwährendem Umrühren eingetragen.

Die Reaction bei der Umsetzung in das Azoimid ist eine ziemlich heftige; das Perbromid verändert sein Aussehen und das gebildete Diazoimid scheidet sich als leichter graugelber Niederschlag aus. Durch Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man dasselbe in Form hellgelber glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 71⁰¹⁾. Das ganz reine Product ist schneeweiss, färbt sich aber am Lichte bald gelb; es schmilzt bei 74⁰. Es ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Eisessig u. s. w., sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem. Mit Wasserdampf verflüchtigt es sich; durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) entsteht *p*-Phenylendiamin neben Ammoniak.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf *p*-Nitrodiazobenzolimid.

Die *para*-ständige Nitrogruppe ertheilt dem Benzolrest schon einen genügend negativen Charakter, um die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Verseifung mittels alkoholischer Kalilauge zu erlauben²⁾. Die Ausbeute ist leider keine befriedigende; sie ist je nach Concentration der alkoholischen Kalilauge, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur eine sehr verschiedene. Nach zahlreichen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste erwiesen: Man löst einen Theil gepulvertes Aetzkali in 10 Theilen ab-

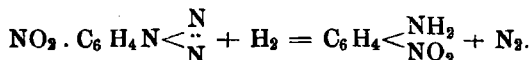
¹⁾ Griess, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giessen, Ricker), 1866, 456.

²⁾ Diazobenzolimid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ liefert, wie zu erwarten war, bei Einwirkung sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge selbst unter Druck keine Stickstoffwasserstoffsäure.

solutem Alkohol auf, lässt die Lösung erkalten und trägt dann langsam 1 Theil *p*-Nitrodiazobenzolimid ein. Letzteres löst sich leicht auf, indem sich die Flüssigkeit tiefroth färbt. Alsdann wird das Gemisch 48 Stunden auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erwärmt. Nun werden zwei Drittel des Alkohols abdestillirt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt: die gebildete Stickstoffwasserstoffsäure destillirt mit den Alkohol- und Wasserdämpfen über. Diese Operation ist absolut gefahrlos. Die Ausbeute wird bestimmt durch Titiren mit Normalalkali unter Zusatz von Phenolphthaleïn als Indicator. Um die so erhaltene Stickstoffwasserstoffsäure von dem beigemengten Alkohol zu befreien, wird sie mit Alkali neutralisirt und die Lösung zur Trockne eingedampft¹⁾. Das rückständige Stickstoffnatrium wird mit Wasser aufgenommen und nach Ansäuern mit Schwefelsäure abermals destillirt. Man erhält so reine wässrige Stickstoffwasserstoffsäure.

War die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf das Diazimid nicht beendet, so destillirt letzteres z. Th. noch unverändert mit der Stickstoffwasserstoffsäure über, und muss dann, bevor man die angegebene Reinigung vornimmt, durch Filtriren entfernt werden. Man erhält nach dieser Methode eine Ausbeute von ca. 40 pCt. der Theorie an reiner Stickstoffwasserstoffsäure.

Der Grund der so niedrigen Ausbeute ist namentlich darin zu suchen, dass das angewandte Verseifungsmittel zugleich ein Reductionsmittel ist. Als letzteres wirkt es nämlich in folgendem Sinne:



Die Verseifung und die Reduction gehen stets gleichzeitig vor sich; sowie man nach Einführen des Diazoimids erwärmt, findet Gasentwicklung statt. Das Gas wurde aufgefangen und als Stickstoff charakterisirt.

Unter den Reactionsproducten soll sich also nach obiger Gleichung *p*-Nitranilin vorfinden. Dasselbe wurde in der That auch nachgewiesen: Nach Ansäuern des Reactionsproductes und Destillation der Stickstoffwasserstoffsäure wurde der Destillationsrückstand mit Dampf destillirt: es geht, falls die Reaction nicht beendet war, noch etwas unzersetztes Diazoimid über. Nach beendigter Destillation wurde filtrirt. Es bleibt auf dem Filter eine schwarze kohlige Masse; auf dieselbe kommen wir nachher zurück. Das gelb gefärbte Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es hinterblieb eine gelbe kristal-

¹⁾ Stickstoffnatrium lässt sich ohne Gefahr auf dem Wasserbade trocknen.

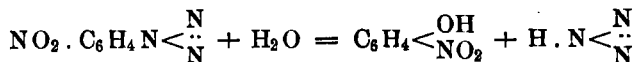
linische Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol constant bis 147° schmolz, und unzweifelhaft, speciell durch Ueberführung in das entsprechende bei 114° schmelzende *p*-Nitrophenol und in die bei 207° schmelzende Acetverbindung, als Paranitranilin charakterisirt wurde¹⁾.

Die saure Lösung wurde dann ammoniakalisch gemacht und abermals mit Aether ausgeschüttelt; es wurde auf diese Weise eine weitere Menge Paranitranilin erhalten.

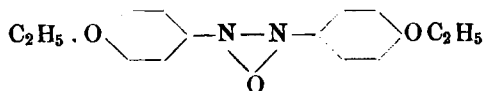
Das angewandte Diazoimid war frei von Paranitranilin und musste somit das im Filtrat enthaltene in der Reaction selbst entstanden sein.

Es muss jedoch neben dieser Reduction noch eine weitere Zersetzung stattfinden. Wird nämlich der während der Verseifung sich entwickelnde Stickstoff aufgefangen und gemessen, so ergibt sich, dass die Menge desselben eine geringere ist, als die durch die Gleichung, aus dem nicht zu Stickstoffwasserstoffsäure verseiften Azoimid, berechnete.

Was nun das Nebenproduct der Stickstoffwasserstoffsäure anbelangt, so sollte dasselbe nach der Gleichung:



Paranitrophenol sein. Letzteres konnte aber nicht aufgefunden werden. Es bildet sich vielmehr aus dem in erster Linie entstandenen Paranitrophenol durch Einwirkung der alkoholischen Kalilauge *p*-Azoxyphenetol:



Wird nämlich nach dem Ansäuern, Destilliren der Stickstoffwasserstoffsäure und Uebertreiben des unangegriffenen Azoimides mit Dampf, der Destillationsrückstand filtrirt, so bleibt auf dem Filter ein schwarzes Harz, welches nach dem Erkalten fest wird und leicht gepulvert werden kann. Diese gepulverte Masse wurde mehrere Tage mit siedendem Alkohol extrahirt und die alkoholischen Extractionen concentrirt. Nach Zusatz von Wasser und Erkalten schied sich eine gelbe, krystallinische, stark verunreinigte Substanz aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, stellte dieselbe gelbe Nadeln dar, die bei der Analyse folgendes Resultat gaben:

¹⁾ Durch Ausschütteln der Lösung von schwefelsaurem Paranitranilin mit Aether geht freies Paranitranilin in denselben über.

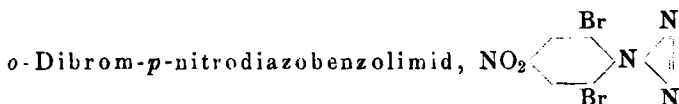
Gefunden	Ber. für	
	$C_2 H_5 O . C_6 H_4 . N - N . C_6 H_4 . O C_2 H_5$	
	$\begin{array}{c} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{array}$	
C	67.34	67.13 pCt.
H	6.48	6.29 »
N	9.91	9.79 »

Diese Substanz ist somit identisch mit dem von Gattermann und Ritschke¹⁾ zuerst dargestellten *p*-Azophenetol. Sie zeigt die von den genannten Forschern beobachtete Eigenthümlichkeit beim Schmelzen; d. h. sie schmilzt constant bei 136° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 165° klar und durchsichtig wird.

Bemerkenswerth ist, dass sich Azoxyphenetol und nicht Azoxyphenol gebildet hat.

Als Oxydationsproduct des Alkohols wird bei obigen Reactionen wohl Aldehyd entstanden sein, da in der Stickstoffwasserstoffsäure niemals Essigsäure nachgewiesen werden konnte.

Die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Paranitrodiazobenzolimid ist also, wie aus Obigem ersichtlich, keineswegs einfach. Sie ist jedoch ein bequemes Mittel zur Darstellung von kleinen Mengen Stickstoffwasserstoffsäure. Sie eignet sich besonders als Vorlesungsversuch, indem man ganz gut in einer Vorlesung vom *p*-Nitranilin bis zur Stickstoffwasserstoffsäure gelangen kann. In letzterem Falle wird man das rohe Diazoimid ohne weitere Reinigung nach dem Auspressen in eine ziemlich concentrirte alkoholische Kalilauge eintragen und dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmen. Schon nach wenigen Minuten ist Stickstoffwasserstoffsäure gebildet. Man erhält z. B. bei Anwendung einer alkoholischen Kalilauge von 1 Theil Aetzkali in 2.5 Theilen Alkohol nach 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade schon 25 pCt. der berechneten Menge an Stickstoffwasserstoffsäure.



Diese Verbindung wurde auf demselben Wege dargestellt wie Paranitrodiazobenzolimid.

o-Dibromparanitranilin erhält man leicht durch Bromiren von Paranitranilin²⁾. Wir haben es am zweckmässigsten gefunden, Paranitranilin in verdünnter heisser Salzsäure (1 Molekül) zu lösen, die Lösung unter starkem Umrühren rasch abzukühlen, und dann bei ge-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1742.

²⁾ Wurster und Nölting, diese Berichte VIII, 1564.

wöhnlicher Temperatur die theoretische Menge Brom (in Bromkalium, Salzsäure oder Eisessig gelöst) zuzugeben. Beim Abkühlen der salzsauren Lösung des Paranitranilins scheidet sich ein Theil des letzteren wieder aus, dasselbe wird aber, vorausgesetzt dass es fein vertheilt ist, doch bromirt. Das auf diese Weise erhaltene Dibromparanitranilin ist, wenn zu dessen Darstellung reines Paranitranilin angewandt wurde, sofort rein genug zur Ueberführung in das Azoimid.

Was nun die Diazotirung des Dibromparanitranilins anbelangt, so stösst man bei Anwendung des gewöhnlichen Diazotirverfahrens auf einige Schwierigkeiten. Es bleiben nämlich immer mindestens zwei Drittel der angewandten Base unangegriffen.

Folgendes Verfahren liefert bessere Resultate:

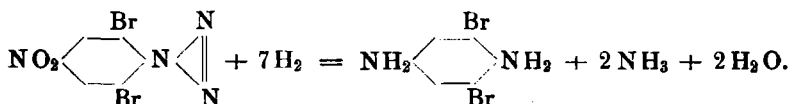
Man löst 1 Theil gepulvertes Dibromparanitranilin in 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf; die Lösung wird mittels eines Kältegemisches abgekühlt und hierauf langsam unter Umrühren in kleinen Portionen das anderthalbfache der theoretischen Menge an getrocknetem, fein gepulvertem Natriumnitrit eingetragen. Man lässt alsdann mehrere Tage an einem kühlen Ort stehen. Nach ca. 6 Tagen ist die Diazotirung beendet. Man giesst in Eiswasser; es scheidet sich noch etwas unverändertes Bibromparanitranilin aus, welches aber durch Umrühren nach und nach in Lösung geht. Es ist uns so gelungen, beim Arbeiten im Kleinen alles Bibromparanitranilin zu diazotiren; bei einem Versuch mit 100 g blieben nur 0.5 g unangegriffen.

Aus der filtrirten Lösung wird alsdann mit Brom das Perbromid in Form eines voluminösen, röthlich gelben Krystallpulvers ausgefällt. Beim Eintragen in wässriges Ammoniak (siehe *p*-Nitrodiazobenzolimid) verändert es momentan seine Farbe; das Azoimid scheidet sich zunächst ölig aus, beim Umrühren erstarrt es und stellt dann ein braunrothes Pulver dar. Die Ausbeute an Rohproduct ist theoretisch.

Zur Reinigung krystallisirt man aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Ganz rein erhält man das Azoimid durch Destillation mit Wasserdampf, es ist nicht sehr leicht flüchtig, destillirt aber weiss krystallinisch über. Durch Umkrystallisiren des destillirten Productes erhält man breite, lange, weisse Nadeln. Dieselben färben sich am Licht rasch blaugrün, sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. und zeigen den Schmelzpunkt 68°.

Ber. für $C_6H_2Br_2N_4O_2$	Gefunden
N 17.39	17.45 pCt.
Br 49.69	49.56 »

Der reducirenden Wirkung von Zinn und Salzsäure unterworfen, verhält sich *o*-Bibromparanitrodiazobenzolimid analog wie *p*-Nitrodiazobenzolimid. Man erhält nämlich das entsprechende Dibromparaphenyldiamin und Ammoniak, indem die Reduction nach folgender Gleichung verläuft:



Das Diazoimid wird ziemlich schwierig angegriffen und geht erst nach mehrstündigem Erwärmen vollständig in Lösung. Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz in Form feiner, weisser Nadeln aus; dasselbe wurde abfiltrirt, in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus der eingedampften zinnfreien Lösung krystallisiren feine, weisse Nadeln von salzsaurem Bibromparaphenyldiamin. Aus demselben wurde die Base in Freiheit gesetzt und aus heissem Wasser krystallisirt. Man erhält so lange, weisse, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 138°.

Ber. für C ₆ H ₆ Br ₂ N ₂	Gefunden
N 10.52	10.71 pCt.
Br 60.15	59.86 »

Das Chlorhydrat bildet prachtvolle, weisse, glänzende Nadeln.

Ber. für C ₆ H ₆ Br ₂ N ₂ · 2HCl	Gefunden
N 8.23	8.43 pCt.

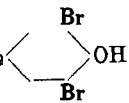
Beim Erhitzen mit Acetanhydrid liefert *o*-Dibromparaphenyldiamin das entsprechende Diacetylderivat. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, glänzende kleine Blätter. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 108°, unter starker Gasentwicklung.

Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ Br ₂ O ₂	Gefunden
N 8.00	7.76 pCt.
Br 45.71	46.01 »

Wird Dibromparanitrodiazobenzolimid in alkoholische Kalilauge eingetragen, so löst sich dasselbe mit dunkelrother Färbung. Durch Erwärmen wird die Spaltung erzielt und Stickstoffwasserstoffsäure mit guter Ausbeute erhalten. Unter Anwendung von 1 Theil reinem Azoimid, 1 Theil Aetzkali und 10 Theilen Alkohol und Erwärmen während 36—40 Stunden, erhält man eine Ausbeute von 80—85 pCt. der Theorie an Stickstoffwasserstoffsäure. Das einmal umkrystallisirte, (nicht destillirte) Product liefert unter denselben Bedingungen ca. 70 pCt. Ausbeute, während das Rohproduct 50—55 pCt. ergibt.

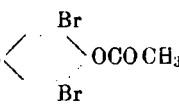
Noch bessere Ausbeuten erhält man unter Anwendung verdünnter alkoholischer Kalilauge, nur ist dann ein längeres Erhitzen nöthig. So z. B. erhält man aus gleichen Theilen rohem Azoimid und Aetzkali und 20 Theilen Alkohol, bei 80stündigem Erwärmen eine Ausbeute von 60—65 pCt.

Was nun die Reaction selbst anbetrifft, so ist dieselbe noch complicirter als beim Paranitrodiazobenzolimid. Das Isoliren der Stickstoffwasserstoffsäure geschieht wie unter Paranitrodiazobenzolimid angeführt. Beim Filtriren des Destillationsrückstandes bleibt wieder eine verkohlte Masse zurück. Dieselbe ist nach dem Erkalten vollkommen fest und lässt sich mit Leichtigkeit pulvern. Dieser Rückstand wurde wie folgt aufgearbeitet. Nach dem Pulverisiren wurde mit Wasserdampf destillirt. Es geht zunächst, falls die Reaction nicht beendet war, noch unverändertes Diazoimid über. Hierauf destillirt langsam eine schwach gelb gefärbte Substanz über; dieselbe ist sehr schwer flüchtig und die Destillation ist erst nach mehreren Tagen beendet. Das überdestillirte Product schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 190—195°. Fractionirtes Krystallisiren aus demselben Lösungsmittel zeigte, dass ein Gemisch vorlag. In der That konnten nicht weniger als drei verschiedene Producte daraus isolirt werden, und zwar auf folgendem Wege: Wird das bei 190—195° schmelzende Product mit heisser verdünnter Natronlauge behandelt, so geht ein Theil desselben in Lösung. Die alkalische Lösung ist röthlich-gelb gefärbt und scheidet nach dem Erkalten glänzende gelbe Nadeln aus; letztere werden in Wasser suspendirt und Salzsäure zugesetzt, worauf sie eine weisse Farbe annehmen. Das nun filtrirte und ausgewaschene Product ist leicht löslich in Alkohol, selbst in der Kälte, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt, erhält man constant bei 141° schmelzende Nadeln; die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Alle diese Eigenschaften stimmen genau mit denen des *o*-Dibromparanitrophenols¹⁾ überein. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für NO_2		Gefunden
N	4.72	4.75 pCt.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat wurde das entsprechende Acetylderivat erhalten, welches folgendes Analysenresultat ergab:

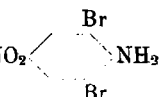
¹⁾ Interessant ist die Thatsache, dass der Eintritt von 2 Bromatomen in Orthostellung zur Hydroxylgruppe im *p*-Nitrophenol demselben die Fähigkeit ertheilt, mit Wasserdampf sich zu verflüchtigen, während *p*-Nitrophenol nicht flüchtig ist.

Berechnet für	NO_2 	Gefunden
N	4.10	4.19 pCt.

Zur vollkommenen Sicherheit wurde aus *p*-Nitrophenol durch Einwirkung von Brom erhaltenes *o*-Dibromnitrophenol acetyliert; das so erhaltene Acetylderivat erwies sich mit obigem durch seine gleichen Eigenschaften als identisch.

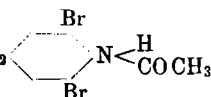
o-Dibromparanitrophenolacetat stellt feine glänzende weisse Nadeln dar. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol, Toluol, Chloroform in der Hitze, schwerer in der Kälte; löslich auch in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 178.5°. Es entsteht nicht aus *p*-Nitrophenolacetat¹⁾ durch Einwirkung von Brom.

Der nach mehrmaligem Behandeln mit heisser Natronlauge ungelöst gebliebene Antheil des bei 190 — 195° schmelzenden Productes wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildete constant bei 204° gelbe Nadeln, die ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol waren. Es schien also Dibromparanitroanilin vorzuliegen, was durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

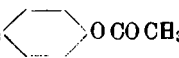
Berechnet für	NO_2 	Gefunden
N	9.45	9.19 pCt.

Beim mehrstündigen Kochen mit Acetanhydrid wurde ein Acetylderivat erhalten.

Analyse:

Berechnet für	NO_2 	Gefunden
N	8.28	8.09 pCt.
Br	47.33	46.98 >

¹⁾ Paranitrophenolacetat erhält man leicht durch Acetyliren von Paranitrophenol mittelst Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Breite, weisse Blättchen, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether, heissem Wasser; sehr leicht löslich in Chloroform, selbst in der Kälte; fast unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden weissen Blättchen.

Berechnet für	NO_2 	Gefunden
N	7.73	7.95 pCt.

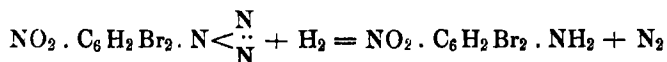
Dasselbe wurde endlich noch durch seine Eigenschaften identifizirt mit dem aus Dibromparanitroanilin durch Acetylire dargestelltten *o*-Bromparanitroacetanilid.

Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man es in Form von Nadeln von mehreren Centimetern Länge. Dieselben sind schwer löslich in heissem Wasser und krystallisiren daraus in kurzen Prismen. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht *o*-Bromparanitroacetanilid in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung des Natriumsalzes: $C_6H_2Br_2NO_2(N \leftarrow \underset{Na.}{C_2H_3O})$

Beim stärkeren Erwärmen und unter Anwendung concentrirter Natronlauge wird dasselbe verseift.

Es liegt somit kein Zweifel mehr vor, dass das bei 204° schmelzende Product *o*-Dibromparanitroanilin¹⁾ ist.

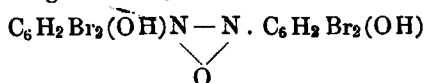
Es muss somit auch hier, obschon in geringerem Maasse als beim *p*-Nitrodiazobenzolimid, eine Reduction des Azoimids zur Base unter Stickstoffentwicklung im Sinne folgender Gleichung



stattgefunden haben. In der That wurde während der Verseifung Stickstoffentwicklung bemerkt.

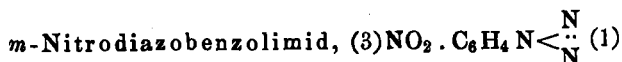
Die alkoholischen Mutterlauge des Dibromparanitrans liefern durch Concentration geringe Mengen eines dritten in Alkohol leichter löslichen Körpers, der bei 105—115° schmilzt und in farblosen Täfelchen krystallisirt. Derselbe ist unlöslich in Alkalien und Säuren, enthält 10.06 pCt. Stickstoff und ist bromhaltig. Mehr konnte, da nur wenig Substanz vorlag, über die Natur dieses Körpers nicht festgestellt werden.

Die nach Destillation mit Wasserdampf zurückbleibende Kohle wurde nun schliesslich mehrere Tage mit Alkohol ausgekocht. Die Extraktionen lieferten nach dem Concentriren und Erkalten eine braune Substanz; dieselbe wurde zur Reinigung wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das reine Product schmolz bei 155—156° unter Bräunung und stellte hellgelbe Nadeln dar. Die Substanz ist alkalilöslich. Die Analyse des nicht völlig reinen Productes ergab Zahlen, die nahezu auf Tetrabromazoxyphenol



¹⁾ Auch hier finden wir die schon oben beim Dibromnitrophenol hervorgehobene Eigenthümlichkeit: Paranitroanilin wird durch Eintritt von 2 Bromatomen in Orthostellung zur Amidogruppe wasserdampfflüchtig.

stimmten. Auch von dieser Substanz wurden nur geringe Mengen erhalten und konnte die Natur derselben nicht absolut sicher festgestellt werden.

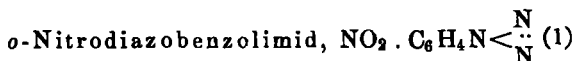


Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise dargestellt, wie das *p*-Derivat. Zur Reinigung destillirt man mit Wasserdampf und krystallisirt das destillierte Product aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so weisse Nadeln von mehreren Centimetern Länge; ihr Schmelzpunkt liegt bei 55°; sie sind leicht mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w.; unlöslich in Wasser.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$
N 34.14

Gefunden
34.05 pCt.

Es gelingt nicht, aus *m*-Nitrodiazobenzolimid und Alkali Stickstoffwasserstoffsäure zu erhalten; selbst Anwendung sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge und Arbeiten im zugeschmolzenen Rohr führten nicht zu dem gewünschten Resultate.



Für die Darstellung dieses Körpers gelten dieselben Bemerkungen wie für Paranitrodiazobenzolimid.

Es ist hier nur zu erwähnen, dass man zur vollständigen Ausfällung des Perbromids aus der Diazolösung sonderbarer Weise etwa das $2\frac{1}{2}$ fache der theoretischen Menge Brom anwenden muss. Auf Zusatz von Brom zur Diazolösung entsteht im ersten Moment eine hellgelbe Trübung; dieselbe verschwindet anscheinend und nach kurzer Zeit, besonders beim Kratzen an der Gefässwand scheidet sich ein krystallinischer dunkelrother Niederschlag aus. Unerklärlich ist besonders die Thatsache, dass selbst nachdem die Lösung stark nach Brom riecht, sich auf Zusatz von noch mehr Brom immer noch geringe Mengen Perbromid abscheiden.

Die Ausbeute an rohem Azoimid ist eine befriedigende; aus 28 g *o*-Nitroanilin erhält man 30 g Diazoamid (Theorie 32.8). Das Rohproduct schmilzt bei 48°.

Zur Reinigung desselben lässt sich nicht die bei den bis jetzt besprochenen Azoimiden so bequeme Wasserdampfdestillation anwenden; bei derselben findet nämlich in diesem Falle eine Zersetzung statt. Man beobachtet während der Destillation im Kolben ziemlich starke Gasentwicklung und es destillirt allmählich eine weisse Substanz über. Dieselbe enthält aber bedeutend weniger Stickstoff als

das Azoimid und schmilzt viel höher. Diese Zersetzung scheint allen in ortho nitrirten Azoimiden eigen zu sein.

Um aus dem Rohproduct reines Azoimid darzustellen, krystallisirt man dasselbe aus Benzol-Alkohol oder verdünntem Alkohol mehrmals um. Zusatz von Thierkohle ist vortheilhaft. Aus Benzolalkohol krystallisirt erhält man lange breite hellgelbe Nadeln. Dieselben werden leicht durch gegenseitiges Aneinanderreihen elektrisch und zerfallen bald beim Aufbewahren in ein feines Krystallpulver. Schmelzpunkt 51—52°. Beim Erhitzen auf 75—80° findet Zersetzung statt. Das Zersetzungsproduct (s. o.) ist wasserdampfllüchtig und schmilzt bei 65—67°; dasselbe ist unlöslich in Alkalien und Säuren.

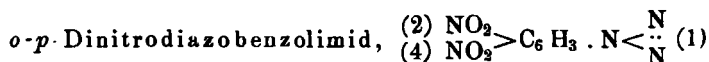
Das Azoimid ergab bei der Analyse folgende Resultate:

Ber. für C ₆ H ₄ N ₄ O ₂	Gefunden				
N 34.14	<table border="0" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">34.30</td> <td style="text-align: center;">34.15 pCt.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> Aus verd. Alkohol Schmp. 51°. </td> <td style="text-align: center;"> Aus Benzolalkohol Schmp. 51—52°. </td> </tr> </table>	34.30	34.15 pCt.	Aus verd. Alkohol Schmp. 51°.	Aus Benzolalkohol Schmp. 51—52°.
34.30	34.15 pCt.				
Aus verd. Alkohol Schmp. 51°.	Aus Benzolalkohol Schmp. 51—52°.				

Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entsteht aus *o*-Nitrodiazobenzolimid ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure. Die Ausbeute lässt jedoch viel zu wünschen übrig; sie beträgt bei Anwendung des Rohproductes 10—15 pCt. der Theorie und überschreitet selbst bei Anwendung des reinen Azoimids nicht 30 pCt. Es finden nämlich hier analoge Nebenreactionen statt wie beim Paranitrodiazobenzolimid. Orthonitrophenol konnte ebenfalls nicht aufgefunden werden.

Beim Destilliren der Stickstoffwasserstoffsäure geht zugleich Orthonitranilin über; also auch hier wird ein Theil des Azoimides zum Amin reducirt unter Stickstoffentwicklung.

Die nach Uebertreiben der Stickstoffwasserstoffsäure hinterbleibende Kohle wurde mit Alkohol ausgekocht; man erhält hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 98°; dieselben sind in Alkalien unlöslich. Es lag nicht genug Substanz vor zur weiteren Charakterisirung.



Beim Diazotiren von 1, 2, 4-Dinitroanilin stösst man auf dieselben Schwierigkeiten, welche bei *o*-Dibromparanitranilin schon erwähnt wurden; wird wie gewöhnlich diazotirt, so bleibt immer ein grosser Theil unangegriffen.

Wir wandten daher auch das Diazotirverfahren an, welches bei *o*-Dibromparanitranilin angegeben wurde. Dinitranilin wurde in fünf Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung abgekühlt und überschüssiges, festes, fein gepulvertes Natriumnitrit eingetragen; nach mehrtägigem Stehen wurde dann unter tüchtigem Umrühren auf Eis

gegossen. Hierbei schied sich anscheinend noch ziemlich viel Dinitranilin aus, dasselbe geht aber nach und nach in Lösung. Es gelingt so meistens alles Dinitranilin zu diazotiren. Zur filtrirten Diazolösung wurde dann Brom gesetzt und wie schon mehrfach erwähnt, weiter behandelt. Die Ausbeute an rohem Diazoimid ist eine gute; man erhält das Gewicht des angewandten Dinitranilins.

Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, dieses Azoid in krystallinischem Zustande zu erhalten. Eine Stickstoffbestimmung des Rohproductes (auf porösen Thonplatten getrocknet) ergab nur annähernde Zahlen:

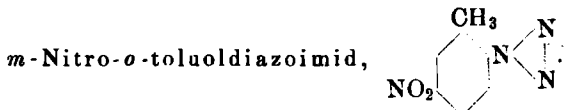
Ber. für $C_6H_3N_5O_4$	Gefunden
N 33.49	31.93 pCt.

Das Rohproduct stellt ein braunrothes Pulver dar. Es lässt sich nicht aufbewahren, nach einiger Zeit schmilzt es und man beobachtet Gasentwicklung; letztere hört nach ein paar Tagen auf und das Zersetzungsproduct wird wieder fest. Krystallisirt man nun aus verdünntem Alkohol um, so erhält man gelbe, dicke zugespitzte Nadeln, Schmelzpunkt 68° , von viel geringerem Stickstoffgehalt als das Azoid. Es scheint hier eine analoge Zersetzung vorzuliegen, wie beim *o*-Nitrodiazobenzolimid.

Wie schon früher angegeben¹⁾, entsteht aus Dinitrodiazobenzolimid durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge Stickstoffwasserstoffsäure.

Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure bei Anwendung gleicher Theile Azoid und Aetzkali, 10 Theilen Alkohol und 3 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beträgt 50—55 pCt. der Theorie. Abänderungen dieser Bedingungen ändern dieselbe nicht merklich.

Wird der Destillationsrückstand der Stickstoffwasserstoffsäure filtrirt, so krystallisirt im Filtrat 1, 2, 4-Dinitrophenol in glänzenden Blättchen. Aus der rückständigen Kohle lässt sich mit verdünnter warmer Natronlauge noch mehr Dinitrophenol extrahiren.



Diese Verbindung wurde aus *m*-Nitro-*o*-toluidin (Schmelzpunkt 128°) nach der allgemeinen Methode erhalten.

Das durch Wasserdampfdestillation und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Product stellt glänzende weisse Nadeln dar vom Schmelzpunkt 73° .

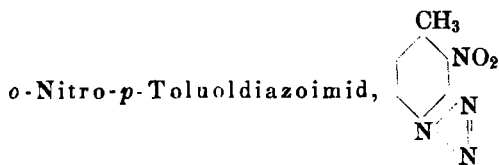
Ber. für $C_7H_5N_4O_2$	Gefunden
N 31.46	31.80 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2545.

Wird dasselbe in alkoholische Kalilauge eingetragen, so löst es sich mit rothvioletter Farbe auf, beim Anwärmen entwickelt sich Stickstoff und die Lösung färbt sich nach und nach dunkelbraun. Nach ca. 2—3 Stunden hört die Gasentwicklung auf, aber es ist noch unverseiftes Diazoimid vorhanden.

Ist die Verseifung beendet, was in der Regel bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge, 1:10, nach 24 Stunden der Fall ist, so wird sie gewöhnlich angesäuert und destillirt. Aus dem filtrirten Destillationsrückstand krystallisirt beim Erkalten das regenerirte *m*-Nitro-*o*-Toluidin; die auf dem Filter bleibende kohlige Masse liefert durch Ausziehen mit heissem Wasser neue Mengen der Base.

Die Ausbeuten an Stickstoffwasserstoffsäure sind keine besonders guten. Sie betragen im Maximum 30 pCt. der Theorie. Es findet nämlich bei diesem Azoimid die Reduction zur Base in grösserem Maassstabe statt.

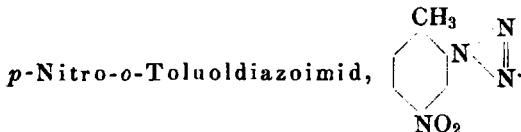


Darstellung: Aus *o*-Nitro-*p*-Toluidin (Schmelzpunkt 77.5°) wie gewöhnlich. Das Perpromid ist ein gelbes Krystallpulver.

Das Diazoimid, wie schon mehrfach erwähnt gereinigt, bildet glänzende weisse, bei 69—70° schmelzende, leicht mit Wasserdampf flüchtige Nadeln, welche reichlich in Alkohol löslich sind.

Ber. für $C_7H_6N_4O_2$	Gefunden
N 31.46	31.70 pCt.

Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entsteht keine Stickstoffwasserstoffsäure.



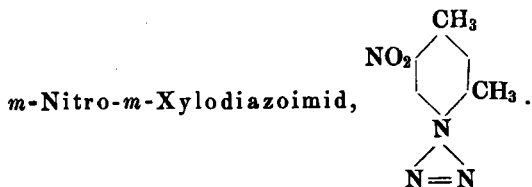
Darstellbar aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin (Schmelzpunkt 107°) nach der gewöhnlichen Methode.

Das entsprechende Diazobromid hat ein hellgelbes krystallinisches Aussehen.

Das Azoimid bildet lange, weisse, glänzende Nadeln; Schmelzpunkt 68°. Leicht löslich in Alkohol.

Ber. für $C_7H_6N_4O_2$	Gefunden
N 31.46	31.57 pCt.

Liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge keine Stickstoffwasserstoffsäure.

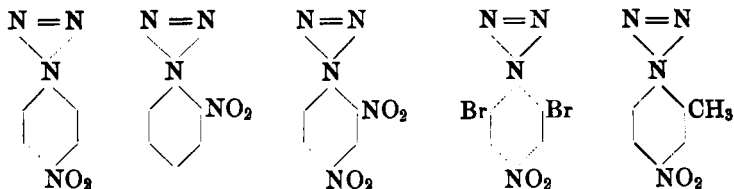


Aus *m*-Nitro-*m*-Xylidin (Schmelzpunkt 123°). Bildet aus verdünntem Alkohol krystallisiert dicke, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 75°. Leicht löslich in Alkohol, flüchtig mit Wasserdämpfen.

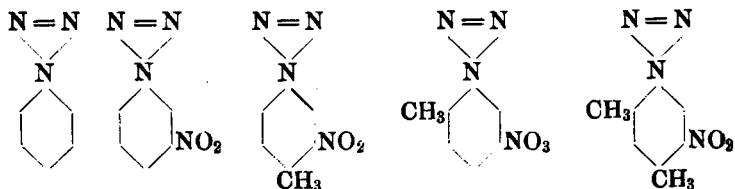
Liefert durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge keine Stickstoffwasserstoffsäure.

Zusammenfassung.

Unter dem Einflusse von Alkalien liefern Azoimid folgende Verbindungen:



kein Azoimid dagegen liefern:



Man sieht also, dass nur in ortho oder para nitrierte Derivate Azoimid abspalten.

Erwähnt möge schliesslich noch werden, dass Tribromdiazoimid kleine Mengen Stickstoffwasserstoffsäure liefert.