

**532. Eug. Lellmann und Nelson Mayer: Ueber die intramoleculare Bildung von Azogruppen.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Tübingen.)

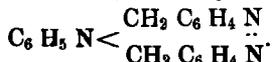
[Eingegangen am 8. Dezember; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.]

Kürzlich hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. B. Arnold<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass sich bei der Reduction des *o*-Dinitrodibenzylamins in alkalischer Lösung ein Körper mit einem achtzehngliedrigen Ringe bildet:



indem zwei Moleküle der Dinitrobase dazu mitwirken. Fast gleichzeitig hatten wir gefunden, dass der Verlauf der Reaction ein völlig verschiedener ist, wenn anstatt des *o*-Dinitrodibenzylamins dessen Phenylderivat, also das *o*-Dinitrodibenzylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$  der Reduction unterworfen wird. In diesem Falle treten nicht die in verschiedenen Molecülen enthaltenen Stickstoffatome mit einander in Verbindung, sondern die Azogruppe bildet sich intramolecular. Demnach erhält man das

*o*-Azodibenzylanilin (Dibenzylanilin-*o*-azon),



Wenn man eine im Wasserbade möglichst gesättigte Lösung von *o*-Dinitrodibenzylanilin in Toluol mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (welche die, um ein Drittel vermehrte, von der Theorie verlangte Menge Zinnoxidul enthält) zusammenbringt und unter Erwärmen schüttelt, so erfolgt die Einwirkung äusserst langsam, weil sich die Flüssigkeiten zu wenig mischen; giebt man indessen ein gleiches Volumen Alkohol hinzu und setzt das Erwärmen unter energischem Schütteln fort, so erfolgt alsbald die Einwirkung, die sich durch intensive Rothfärbung der aus Toluol und Alkohol bestehenden Schicht verräth. Ungefähr nach einer halben Stunde ist die Umsetzung beendigt, und man findet in der oberen Schicht meistens jetzt schon eine Abscheidung von kleinen rothen Nadeln, die sich durch Abkühlen und theilweises Verdunsten des Lösungsmittels erheblich vermehren lässt. Will man den Körper quantitativ gewinnen, so empfiehlt es sich, Toluol und Alkohol im Dampfströme völlig abdestilliren.

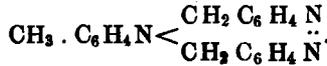
Durch Umkrystallisiren aus heissem Toluol erhält man die neue Substanz in hübschen, etwas flachen, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 226°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 662.

Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$		Gefunden
C	80.26	79.83 pCt.
H	5.67	6.30 »
Moleculargewicht (Depression in Nitrobenzol)		
	299	309

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in kaltem Nitrobenzol; in Toluol und Benzol in der Kälte wenig, reichlicher beim Erwärmen.

*o*-Azodibenzyl-*p*-toluidin (Dibenzyl-*p*-toluidin-*o*-azon),



Die Darstellung dieses Körpers unterscheidet sich in keiner Weise von der des vorigen. Die neue Verbindung schmilzt bei  $211^{\circ}$  und zeigt fast dasselbe Aussehen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phenylderivat, nur die Löslichkeit in Benzol ist etwas grösser.

Ber. für $C_{21}H_{19}N_3$		Gefunden
C	80.51	80.37 pCt.
H	6.07	6.19 »
N	13.41	12.92 »
Moleculargewicht (Depression in Benzol)		
	314	313

Wir wollen noch bemerken, dass wir Anfangs die Reduction in Benzollösung mit nur 5 pCt. Ueberschuss an Zinnchlorür ausführten und hierbei eine kleinere Ausbeute an Azoverbindung erhielten. Nach dem Verjagen des aus Benzol und Alkohol bestehenden Lösungsmittels ergab sich eine rothe, scheinbar ganz unkrystallinische Masse, aus der man jedoch mit Aether leicht einen amorphen rothen Körper ausziehen konnte, während die Azoverbindung in krystallisirtem Zustande zurückblieb.

Wir haben uns bisher vergeblich bemüht, den in Aether löslichen Körper in eine krystallisirte Form zu bringen. Die Analysen stimmen angenähert auf eine Azoxyverbindung, deren Auftreten bei der geringeren Menge von Zinnoxidul nicht befremdlich erscheint.

Die Verbindung scheint die Zusammensetzung  $C_{42}H_{38}N_6O_2$  zu haben.

Berechnet		Gefunden	
C	76.59	75.56	74.69 pCt.
H	5.77	5.80	6.04 »

Die Analysen, welche mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden, zeigten einen Ausfall von 1—2 pCt. Kohlenstoff, der wahrscheinlich durch eine Beimengung von etwas unreducirter Nitroverbindung veranlasst wurde.

## Moleculargewicht der Depression in Benzol

Ber. für  $C_{42}H_{36}N_6O_2$ 

Gefunden

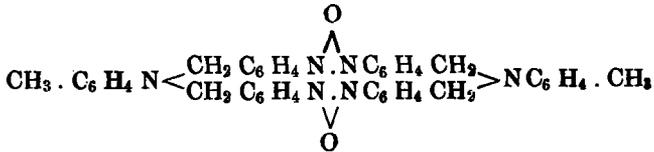
658

651

Hiernach liegt es am nächsten, dem Körper die Bezeichnung:

Di-(*o*-azoxydibenzyl-*p*-toluidin)

und die Formel



beizulegen. Immerhin bedarf es zur völligen Sicherstellung dieser Annahme noch weiterer Untersuchungen. Bemerket sei noch, dass eine Reduction dieses Körpers zur Azoverbindung mit alkalischer Zinnlösung nicht gelang.

Die Ursache des verschiedenen Verhaltens des *o*-Dinitrodibenzylamins einerseits und seiner Phenyl- und Tolylderivate andererseits lässt sich entweder nur in einer verschiedenen Constitution der Nitrogruppen oder in einer verschiedenen Lagerung dieser Gruppen zu einander suchen. Die erstere Annahme dünkt uns wenig wahrscheinlich, da ja die sämtlichen Dinitrobasen aus demselben *o*-Nitrobenzylchlorid gewonnen wurden, und man wird daher am Besten eine auf verschiedenen Atomabständen beruhende Erklärung dieser Erscheinungen aufzustellen haben, wie dieses schon von Lellmann und Arnold<sup>1)</sup> geschehen ist.

Dem hier nachgewiesenen verschiedenen Verhalten der Atomgruppe  $\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ , je nachdem ob mit derselben ein Wasserstoffatom oder ein aromatischer Rest verbunden ist, reiht sich nach den von Hrn. Haas im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen noch ein weiterer Fall an: verbindet man nämlich diesen Atomcomplex mit einem fetten Alkylrest, so gewinnt man bei der Reduction in alkalischer Lösung überhaupt keine Azokörper, sondern sehr glatt die zugehörigen Diamidoverbindungen  $\text{RN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ . Hierüber wird später berichtet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 664.