

säuren beeinflusst, wenn nicht bewirkt, aber diese werden beim Ausschütteln mit Aether nicht mit aufgenommen und wir haben sie bis jetzt ebenso wenig wie Delisle isolirt. Wir schliessen nur auf ihr Vorhandensein, weil wir bei sehr sorgfältigen quantitativen Versuchen nach dem Kochen mit Natronlauge immer etwa 10 pCt. weniger Säure erhielten, als angewandt worden war. Bei den homologen Säuren werden auch diese Oxysäuren in Aether löslich und bei ihnen haben wir sie wiederholt unter Händen gehabt und auch analysirt.

7. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Vorgelegt in der Sitzung der math.-naturw. Klasse der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 7. Juni 1892.)

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Allgemein verbreitet ist die Meinung, dass bei der Einwirkung eines Moleküls salpetriger Säure auf ein Molekül irgend eines aromatischen Amidokörpers ausschliesslich Diazoverbindungen entstehen. Ich habe in manchen Fällen trotz der Anwendung einer genügenden, ja sogar überschüssigen Menge salpetriger Säure die Entstehung der Diazoamidoverbindungen beobachtet.

Den Praktikern scheint die Thatsache schon längst bekannt zu sein, dass die Bildung der Diazoamidoverbindungen besonders leicht in neutral oder nur schwach sauer reagirenden Lösungen verläuft. Bei Gegenwart grösserer Mengen freier Mineralsäuren entstehen gewöhnlich glatt Diazoverbindungen.

Die Regel hat indess mehrere Ausnahmen, — demnach ist die Acidität der Lösung nicht der einzige hier in Betracht kommende Factor. Die chemische Natur des Amidokörpers übt auch gewissen Einfluss auf den Verlauf der Reaction aus.

Aus dem bis jetzt erforschten, leider noch sehr dürftigen Material ergibt sich als wahrscheinlich, dass die Entstehung der Diazoamidoverbindungen von denjenigen Amidokörpern unter sonst gleichen Reactionsbedingungen begünstigt ist, die einen neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen; während die Amine von stark basischen Eigenschaften, oder solche, die stark saure Gruppen, wie z. B. COOH, am Kohlenstoffkern enthalten, — Diazoverbindungen liefern.

Ich habe mir nun zur Aufgabe gestellt:

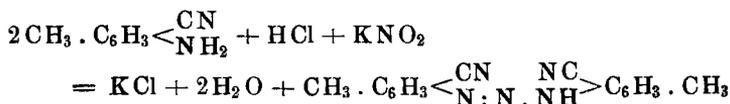
1. wechselnde Säuremengen bei ein und demselben Amidokörper,
2. verschiedene Amidokörper bei äquimolecularen Säuremengen mit salpetriger Säure zusammen zu bringen und den Einfluss dieser variirenden Factoren auf den Verlauf obgenannter Reactionen zu studiren.

Nach dieser Richtung hin möchte ich mir das Recht weiterer Arbeit vorbehalten wissen.

In der vorliegenden Mittheilung gebe ich die Beschreibung desjenigen Diazoamidokörpers, welcher mich unmittelbar veranlasst hat, mich mit dem genannten Problem zu beschäftigen, bei dem aber vorerst der Beweis erbracht werden musste, dass er zur Klasse der Diazoamidoverbindungen gehört.

Diazoamido-*p*-tolunitril.

In meiner Mittheilung »Ueber die α -Methyl-*o*-phtalsäure« habe ich schon angegeben¹⁾, dass beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem *o*-Amido-*p*-tolunitril und Natriumnitrit ein gelber, flockiger Niederschlag des Diazoamido-*p*-tolunitrils entsteht, dessen Menge mindestens 60 pCt. von derjenigen des zur Reaction verwandten *o*-Amido-*p*-tolunitrils ausmacht. Die Ausbeute am Diazoamidokörper konnte nahezu bis zu der theoretischen gesteigert werden, falls die Reagentien im Sinne der Gleichung



zusammengebracht wurden.

3.3 g feingepulvertes *o*-Amido-*p*-tolunitril, suspendirt in 100 g Wasser und 13.3 g Normal-Salzsäure, wurden zu dem Ende bei einer Temperatur von ca. 0° mit einer Lösung von 1.1 g salpetrigsaurem Kali in 12 g Wasser versetzt. Aus der Anfangs trüben Flüssigkeit schieden sich nach einiger Zeit gelbe Flocken der Diazoamidoverbindung aus, die auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann auf Fliesspapier getrocknet und zur Analyse gebracht wurden.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5$ Proc.: C 69.82, H 4.73, N 25.45; gef. Proc.: C 70.21, H 5.25, N 24.14, 24.50.

Die erhaltenen Zahlen stimmten nur annähernd mit den für Diazoamido-*p*-tolunitril berechneten überein. Die Abweichungen erklären sich aus der ungenügenden Reinheit der Substanz, da ein rohes, kein einziges Mal umkrystallisirtes Product analysirt worden war. In reinerem Zustande konnte aber die Substanz aus dem Grunde nicht

¹⁾ Stefan von Niementowski, Monatsh. f. Chem. X, 591.

erhalten werden, weil ihre Cyangruppen schon bei den Kochtemperaturen der alkoholischen oder Toluol-Lösungen eine theilweise, langsam fortschreitende Verseifung erleiden. Diese Veränderungen in der Zusammensetzung wurden durch rahlreiche, am anderen Orte (Berichte der Krakauer Akademie) mitgetheilte Elementaranalysen festgestellt.

Die Ausbeute an Diazoamidokörper kommt bei Anwendung von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle Amidonitril der theoretischen nahe. Bei Anwendung von 1 Molekül salpetriger Säure auf 1 Molekül Amin sinkt sie auf 70—60 pCt., vorausgesetzt, dass die übrigen Reagentien in demselben Mengenverhältnisse verwendet werden. Einführung grösserer Mengen Salzsäure drängt die Ausbeute an Diazoamidokörper zu Gunsten des Diazokörpers immer zurück, und schliesslich bei folgenden Mengenverhältnissen:

3.5 g *o*-Amido-*p*-Tolunitril,

35 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19), gelöst in 350 ccm Wasser,

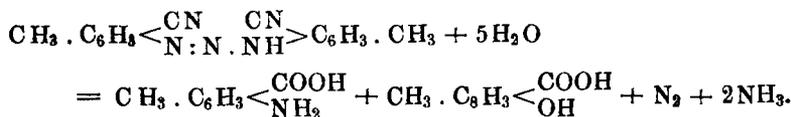
2 g salpétrigsaures Natron in 20 g Wasser,

verschwindet der Diazoamidokörper vollständig und man erhält eine klare Lösung des chlorwasserstoffsauren Diazoparatolunitrils.

Aehnlich wie der Ueberschuss an Salzsäure wirkte auch Anwendung anderer Lösungsmittel, z. B. Alkohol, auf die Vollständigkeit der Diazotirung ein.

Da der Körper im Zustande chemischer Reinheit nicht zu erhalten war, konnten auch seine physikalischen Constanten nur angenähert bestimmt werden.

Der Schmelzpunkt, zugleich auch der Zersetzungspunkt der Substanz liegt bei ca. 180—190° C. In Wasser ist die Substanz unlöslich, in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Toluol, Xylol u. s. w. löslich. In verdünnten Säuren unlöslich, — ebenso scheint auch die frisch dargestellte Substanz in verdünnten Alkalilaugen unlöslich zu sein, doch löst sich die einigemal umkrystallisirte darin leicht auf. Längere Zeit mit Alkalilaugen gekocht, zerfällt das Diazoamidoparatolunitril in *m*-Homoanthranilsäure, Schmelzpunkt 177° C und harzartige Producte, die wahrscheinlich dem primären Spaltungsproduct, *m*-Homosalicylsäure, ihre Entstehung verdanken. Die Zersetzung verläuft nämlich wahrscheinlich nach der Gleichung:



Nachdem die leichte Ueberführbarkeit des *o*-Amido-*p*-tolunitrils in Diazoamidoverbindung constatirt war, schien es von besonderem Interesse, auch das Verseifungsproduct desselben, die *m*-Homoanthranil-

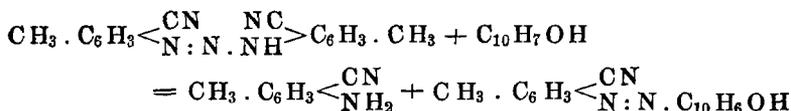
säure, nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Es ergab sich dabei das merkwürdige Resultat, dass unter denjenigen Bedingungen, die beim *o*-Amido-*p*-tolunitril zu 60—70 pCt. Ausbeute an Diazoamidotolunitril führten, hier bei der *m*-Homoanthranilsäure ausschliesslich die Diazo Verbindung entsteht. Erst bei der Einwirkung von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle Homoanthranilsäure entsteht in geringer Menge ein rother Körper, welcher wahrscheinlich die Diazoamido-*p*-toluylsäure darstellt, welcher aber vorläufig der geringen Menge halber noch nicht näher untersucht wurde.

Dieser auffallende Unterschied im Verlauf der Reaction muss offenbar der Anwesenheit einer Carboxylgruppe zugeschrieben werden.

In der Absicht, die Diazoamidonatur des eingangs beschriebenen Körpers festzustellen, unterwarf ich ihn bei ca. 120—140° C. der Einwirkung des β - und α -Naphthols und des Resorcins, wobei wahre Azoverbindungen erhalten wurden. In allen drei Fällen wurden in den Reactionsproducten Derivate der Homoanthranilsäure aufgefunden, die in Folge der Verseifung der Cyangruppen entstanden sind; nur beim β -Naphthol und Resorcin konnten auch die primären Azoderivate des *p*-Tolunitrils nachgewiesen werden.

β -Naphtholazoparatolunitril.

1 g β -Naphthol wurde im Reagenzröhrchen mit 1 g Diazoamidop-tolunitril ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf 120—140° C. erhitzt. Die erhaltene dunkelrothe Schmelze wurde mit ca. 300 g Weingeist erschöpft, zum Zwecke der Entfernung des unveränderten, im Ueberschuss zur Reaction verwandten β -Naphthols und des in der Reaction gebildeten *o*-Amidop-tolunitrils,



Der ungelöste Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Aceton in hellrothen, stark glänzenden, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 230° erhalten.

Zur Identificirung wurde derselbe Körper durch Combination einer alkalischen β -Naphthollösung mit salzsaurem Diazotolunitril auf folgende Weise dargestellt:

Eine Auflösung des Diazochlorides, die zubereitet war aus 3.5 g *o*-Amido-*p*-Tolunitril in 400 g Wasser, 30—40 g Salzsäure spec. Gew. 1.19 und 2 g Natriumnitrit in 20 g Wasser, wurde langsam in eine eiskalte alkalische Lösung von 4 g β -Naphthol in 800 g Wasser und 15—20 g Natrium- resp. Kaliumhydroxyd hineinflirt. Der entstandene ziegelrothe Niederschlag des Alkalisalzes des Azokörpers

wurde auf dem Colirtuch bis zur neutralen Reaction mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendirt, mit Mineralsäure zersetzt, wobei die Farbe in intensives Zinnober-Roth umschlägt, wiederum mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Rohproduct wurde jetzt durch siedenden Alkohol in zwei Theile zerlegt. Der leichter lösliche, ziegelroth gefärbte, im rohen Zustande bei ca. 272^o C. schmelzende Körper wurde als β -Naphtholazoparatoluylsäure erkannt; der niedriger schmelzende, in Alkohol schwerer lösliche Körper, erwies sich als identisch mit dem durch Zusammenschmelzen von β -Naphthol mit Diazoamido-*p*-tolunitril erhaltenen β -Naphtholazotolunitril.

Analyse: Ber. für C₁₈H₁₃N₃O Proc.: C 75.26, H 4.53, N 14.63; gef. Proc.: C 75.26 ²⁾, H 4.81, N 14.93 ¹⁾, 14.99.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes β -Naphtholazoparatolunitril bildet lange, blutrothe, lebhaft glänzende Nadeln, die bei 227^o C. ohne Zersetzung schmelzen. Der etwas höhere Schmelzpunkt (230^o C) der durch Zusammenschmelzen des β -Naphthols mit Diazoamido-*p*-tolunitril dargestellten Substanz, erklärt sich durch eine kleine schwierig zu entfernende Beimengung der höher schmelzenden β -Naphtholazo-*p*-toluylsäure.

Das β -Naphtholazo-*p*-tolunitril ist in Chloroform und Benzol leicht löslich, bedeutend weniger löslich in Eisessig und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv kirschrother Farbe und zeigt dann im Spectralapparat einen Absorptionsstreifen auf D, der gegen F langsam abnimmt. Nach kurzer Zeit wird die Farbe selcher Lösungen weniger intensiv und schliesslich verschwindet sie gänzlich. In diesem Stadium werden aus der Lösung durch Wasser keine Flocken des Azokörpers mehr ausgefällt. Die ursprüngliche Substanz unterliegt offenbar schon bei gewöhnlicher Temperatur der sulfurirenden Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure.

β -Naphtholazoparatoluylsäure.

Wie oben erwähnt, entsteht der Körper als Nebenproduct bei der Darstellung des β -Naphtholazoparatolunitrils und macht etwa 25 pCt. der Ausbeute an Azokörpern aus.

Er sammelt sich in den alkoholischen Mutterlaugen des vorhergehenden Körpers an. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt bis auf 283^o C. erhöht werden; gleichzeitig verringert sich seine Löslichkeit in organischen Solventien.

Zum Nachweis der Constitution wurde derselbe Körper durch Combination der diazotirten *m*-Homoanthranilsäure (Schmp. 177^o C.) und β -Naphthol dargestellt.

¹⁾ Aus Diazoamidokörper durch Zusammenschmelzen mit β -Naphthol.

²⁾ Aus Diazokörper durch Combination mit β -Naphthol.

Zu dem Ende wurden 2 g *m*-Homoanthranilsäure, suspendirt in 200 g Wasser, mit 10 ccm Salzsäure spec. Gew. 1.19 versetzt und unter Eiskühlung mit 1.5 g Kaliumnitrit, in 15 g Wasser gelöst, diazotirt. — Diese Lösung wurde eingetragen in eine solche aus 2 g β -Naphtol in 300 g Wasser und ca. 7 g Natriumhydroxyd. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen, Zersetzen mit Mineralsäure und Austrocknen aus Amylalkohol mehrmals umkrystallisirt. Schmelzpunkt 283° C. Analyse III wurde mit dieser Substanz, I und II mit der als Nebenproduct bei der Darstellung des β -Naphtolazo-para-tolunitrils resultirenden Substanz ausgeführt.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_3$ Proc.: C 70.59, H 4.57, N 9.15; gef. Proc.: C 71.25 (I), 70.55 (III); H 5.02 (I), 4.81 (III); N 9.60 (II).

Derselbe Körper wurde auch durch Verseifen des bei 227° C. schmelzenden β -Naphtolazo-*p*-tolunitrils mit Alkalilaugen dargestellt.

Die β -Naphtolazoparatoluylsäure krystallisirt in hellrothen, langen Nadeln, die bei 283° C. unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in gewöhnlichen organischen Solventien sehr schwer löslich, mit Ausschluss von Amylalkohol, Chloroform und Eisessig, welche sie in etwas grösseren Mengen aufnehmen.

Die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure besitzen dieselbe kirschrothe Farbe und absorbiren ebenso das Licht wie diejenigen des β -Naphtolazotolunitrils; sie unterscheiden sich jedoch charakteristisch durch ihre Beständigkeit, auch nach mehrtägigem Aufbewahren blieb die Farbe solcher Lösungen unverändert. Der Absorptionsstreifen ist etwas mehr gegen E verschoben.

In Alkalilaugen löst sie sich mit rosarother Farbe, die einen Stich in's Gelbe zeigt.

In siedendem Wasser nur äusserst wenig löslich.

α -Naphtolazoparatoluylsäure.

Auch diese Verbindung wurde auf zweierlei Wegen bereitet: Durch Zusammenschmelzen des Diazoamidoparatolunitrils mit α -Naphtol, wobei gleichzeitig Verseifung der Cyangruppe eintritt, und durch Combination der *m*-Homoanthranilsäure mit α -Naphtol. Bei dieser letzteren Methode ändert sich das Verfahren insofern, als die Alkalisalze der α -Naphtolazoparatoluylsäure in Wasser sehr leicht löslich sind und in Folge dessen das blutrothe Reactionsproduct (nach Abfiltriren der eventuell entstandenen geringen Mengen harzartiger Producte) sofort mit Salzsäure zersetzt werden kann. Der ausgeschiedene rothe Niederschlag wird nach Auswaschen und Austrocknen aus siedendem Eisessig umkrystallisirt.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_3$ Proc.: C 70.59, H 4.57, N 9.15; gef. Proc.: C 70.38, H 4.64, N 8.85.

Die α -Naphtholazoparatoluylsäure krystallisirt aus siedendem Eisessig in feinen, verfilzten Nadeln, die bei 270° C. unter Zersetzung schmelzen.

Löslich in organischen Solventien. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit indigoblauer Farbe, die nach längerer Zeit in's Violette übergeht.

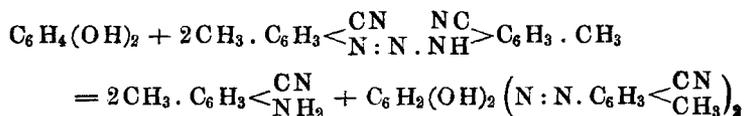
In wässrigen Alkalilangen sehr leicht löslich mit röthlich gelber Farbe.

Resorcindisazoparatolunitril.

1 g Resorcin und 1 g Diazoamidoparatolunitril wurden im Oelbade auf $130-140^{\circ}$ C. bis zum Auftreten der Gasentwicklung erhitzt. Die gepulverte Schmelze wurde nach dem Erschöpfen mit Alkohol aus Aceton und sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurde auf diese Weise eine ziegelrothe Verbindung vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 287° C. erhalten.

Ber. für $C_{22}H_{16}N_6O_2$ Proc.: N 21.21; gef. Proc.: N 21.09.

Die ersten weingeistigen Auszüge enthalten neben *o*-Amido-*p*-tolunitril kleine Mengen eines niedriger schmelzenden rothen Azokörpers, welches wahrscheinlich Resorcinazoparatolunitril vorstellte. Die Reaction verlief demnach hauptsächlich im Sinne der Gleichung



Bei der Einwirkung des Diazochlorides des Tolunitrils auf eine alkalische Lösung des Resorcins entstehen ebenfalls Azo- und Disazoverbindungen, die dem Tolunitril und der Toluylsäure entsprechen, also complicirte Gemische, die nur mühsam zu entwirren wären — eine Arbeit, die übrigens kein besonderes Interesse beanspruchen würde.

Das Resorcindisazoparatolunitril zeigt auch unter dem Mikroskop keine Spur einer krystallinischen Structur. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 287° C.

In sämmtlichen öfters gebrauchten organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe und zeigt dann ein Absorptionsspectrum mit zwei Streifen bei D und F. In Alkalien ist es unlöslich.

Lemberg. Laboratorium f. allgem. Chemie an der Technischen Hochschule.