

Mittheilungen.

38. P. Friedländer und M. Zeitlin: Ueber die Zersetzung einiger substituierter Diazobenzolimide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einigen Jahren theilte P. Griess¹⁾ die interessante Beobachtung mit, dass sich Diazobenzolimid beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in *p*-Amidophenol verwandelt. Versucht man sich eine präcisere Vorstellung von dem Verlauf dieser merkwürdigen Reaction zu machen, welche Griess einfach durch die Gleichung:



ausgedrückt hat, so scheint es nicht unwahrscheinlich, dass sich aus Diazobenzolimid unter Wasseraufnahme und Abgabe von N_2 zunächst das noch unbekannte Phenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ bildet, welches sich aber unter den Versuchsbedingungen sofort in das isomere *p*-Amidophenol umlagert.

Zu dieser Ansicht gelangten wir auch in Folge der Beobachtungen, die der eine von uns bei der Zersetzung des Phenolphthaläinoxims²⁾ gemacht hatte. Auch hier trat beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure an Stelle des zu erwartenden Phenylhydroxylamins *p*-Amidophenol auf.

Eine wesentliche Stütze für die leichte Umlagerungsfähigkeit des Phenylhydroxylamins sehen wir endlich mit L. Gattermann in der glatten Bildung von Amidophenolen bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitroverbindungen in starker Schwefelsäure.³⁾

Auch hier entstehen *p*-Amidophenole oder bei besetzter Parastellung *o*-Amidophenole aus vermuthlich intermediär gebildeten Hydroxylaminderivaten und das *p*-Nitrotoluol macht nur in sofern eine Ausnahme von dem allgemeinen Verhalten, als die Hydroxylgruppe des Hydroxylamins nicht in den Benzolkern sondern in die Methylgruppe wandert.

Sehen wir von dem von O. Fischer und E. Hepp beschriebenen Diphenyldihydroxylamin⁴⁾ ab, so sind aromatische Hydroxylaminverbindungen noch nicht bekannt, denn es scheint zweifelhaft, ob die von A. Michael und G. M. Browne dargestellten Einwirkungsproducte von Pikrylchlorid und Pikrinsäureäther⁵⁾ auf Hydroxylamin als solche zu betrachten sind. Wir haben deshalb im Folgenden untersucht, ob sich die Griess'sche Reaction des Diazobenzolimids bei passend gewählten Substitutionsproducten nicht vielleicht bei der an-

1) Diese Berichte 19, 313. 2) Diese Berichte 26, 172.

3) Diese Berichte 26, 1884. 4) Diese Berichte 20, 2477.

5) Journ. für prakt. Chem. 35, 358.

genommenen ersten Phase der Zersetzung festhalten liesse und etwa bei *p*- oder *o*-substituirten Diazobenzolimidinen zu entsprechenden Derivaten des Hydroxylamins führe.

Wir fanden hierbei, dass die Zersetzung derartiger Körper durch Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen durchaus nicht immer glatt verläuft. So konnten z. B. charakterisierbare Producte aus *p*-Bromdiazobenzolimid (Schmp. 23—24°) und Tetrazodiphenylimid¹⁾ nicht erhalten werden. Auch bei der Zersetzung des *o*-Diazotoluolimidis resultiren in überwiegender Menge Substanzen, deren Bildung wohl auf die Fähigkeit des Phenylhydroxylamins zu Farbstoffcondensationen zurückzuführen ist. Je nach der Concentration der Schwefelsäure tritt (auch bei der Zersetzung des Diazobenzolimidis selbst) eine intensiv blaue Färbung ein oder die Flüssigkeit färbt sich braun und enthält dann Leukobasen indophenolartiger Farbstoffe.

In der That darf man sich wohl auch die glatte Bildung von Indophenolen, Safranin, Anilinschwarz, Chinon etc. bei der Oxydation von Anilin für sich oder in Gegenwart von Phenolen und Diaminen so erklären, dass eine NH₂-Gruppe zu NH.OH oxydirt wird, welche dann als solche oder nach erfolgter Umlagerung (Anilinschwarz) zu Condensationen Veranlassung giebt.

Glatt verläuft die Zersetzung von Diazobenzolimidinen, welche eine Nitrogruppe enthalten, wobei sich Nitro-*o*- resp. Nitro-*p*-Amidophenole bilden. Auch konnten wir nachweisen, dass hierbei die Umlagerung des hypothetischen Phenylhydroxylamins (was sich übrigens auch aus den inzwischen veröffentlichten Versuchen von Gattermann l. c. ergibt) in der Weise verläuft, dass das Stickstoffatom der Diazoimidgruppe seinen Platz im Benzolkern behält und die Hydroxylgruppe in die *p*- resp. *o*-Stellung wandert.

Abweichend von den bis jetzt untersuchten Verbindungen verhielt sich nur das Diazoimid des *o*-Nitro-*p*-Toluidins (CH₃:NO₂:NH₂ = 1:2:4). Dasselbe verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure quantitativ 2 Atome Stickstoff. Die resultirende Lösung enthält jedoch kein Nitroamidokresol, vielmehr eine in verdünnter Schwefelsäure leicht lösliche Verbindung, die durch Reduction in *m*-Toluylendiamin übergeht, sich aber bei allen Versuchen, sie zu isoliren, in ein hochmoleculares amorphes Condensationsproduct verwandelt. Vermuthlich befindet sich in der schwefelsauren Lösung leicht zersetzliches Nitrotolyhydroxylamin.

Aus verschiedenen Gründen scheint es uns wahrscheinlich, dass die basischen Derivate des Phenylhydroxylamins eine grössere Beständigkeit besitzen werden. Ueber Versuche, die nach dieser Richtung unternommen sind, werden wir demnächst berichten.

¹⁾ Ibid. 101, 91.

o-Tolyldiazimid.

Eine glatte Zersetzung dieser Verbindung, die in üblicher Weise aus *o*-Tolyldiazoperbromid dargestellt und durch Schütteln mit Alkalien und Säuren und Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde, gelang nicht, was wohl auf den schon mehrfach beobachteten Einfluss der Ortho-CH₃-Gruppe auf die Reactionsfähigkeit der Diazoimidgruppe zu schieben ist.¹⁾ Entweder findet bei verdünnterer Schwefelsäure keine Einwirkung statt oder die Reaction verläuft unter massenhafter Bildung blauer und brauner harziger Substanzen in anderer Richtung. Nur bei Verarbeitung sehr kleiner Portionen gelang es neben diesen Condensationsproducten auch etwas Amidokresol zu gewinnen, das am besten so erhalten wird, dass man die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung nahezu neutralisirte, vom Harz abfiltrirt und nach Zusatz von Bicarbonat mit Aether extrahirt. Auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure scheidet sich ein salzsaures Salz in fester Form ab, das durch Umkrystallisiren aus Salzsäure in weissen dicken Prismen erhalten wird. Durch Natriumbicarbonat lässt sich hieraus das freie Amidokresol abscheiden, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in schwach bräunlichen Prismen vom Schmp. 174—175° resultirt. Eisenchlorid verursacht in der Lösung des ganz reinen salzsauren Salzes keine Färbung.

Um die Verbindung mit einem der beiden bereits beschriebenen *p*-Amidokresole²⁾ zu identificiren, stellten wir beide Körper durch Reduction der hübsch krystallisirenden Azocombinationen aus Sulfanilsäure und *m*- resp. *o*-Kresol dar. Trägt man dieselben in fester Form in eine sehr concentrirte, stark saure, warme Zinnchlorürlösung ein, so scheiden sich aus der entfärbten Lösung beim Erkalten Zinn-doppelsalze ab, aus denen sich das Zinn unter Vermeidung von Schwefelwasserstoff durch Lösen in wenig Wasser und Einleiten von Salzsäuregas eliminiren lässt. Das salzsaure Salz des *p*-Amido-*o*-Kresols ist bedeutend schwerer in Salzsäure löslich, als das des *p*-Amido-*m*-Kresols. Beide werden von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die beiden freien Basen durch Bicarbonat abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolzen fast bei derselben Temperatur (*p*-Amido-*m*-Kresol Schmp. 173—174° — Noelting l. c. 151°, Staedel 175°, *p*-Amido-*o*-Kresol Schmp. 174°, Noelting 174 bis 175°). Zur näheren Charakterisirung stellten wir die beiden Dibenzoylverbindungen durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid dar. Die des *o*-Kresolderivats krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 194°.

¹⁾ Vergl. A. Weinberg, diese Berichte 25, 1610; 26, 307.

²⁾ E. Noelting und Cohn, diese Berichte 17, 367, 371; W. Staedel und A. Kolb, Ann. der Chem. 259, 217.

Analyse: Ber. Procente: C 76.1, H 5.1.
 Gef. » » 75.4, » 5.1.

Die Dibenzoylverbindung des *p*-Amido-*m*-Kresols krystallisirt aus Eisessig in dicken Prismen vom Schmp. 161°. Bei derselben Temperatur schmolz nun auch die auf gleiche Weise aus unserem Amidokresol aus *o*-Toluidin erhaltene Substanz, so dass also bei der Umlagerung des *o*-Tolyldiazimids die Hydroxylgruppe in die Parastellung zum Stickstoff tritt.

o-Nitrodiazobenzolimid.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfahren wir nach den Angaben von E. Noelting, E. Grandmougin und O. Michel¹⁾ und reinigten sie durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligröin, aus dem sie sich in langen gelben Spiessen vom Schmp. 52° abscheidet. Zur Zersetzung verwandten wir ein Gemisch von 2 Vol. H₂SO₄ + 1 Vol. H₂O und erwärmten damit die Verbindung gelinde unter häufigem Umschütteln, bis Alles in Lösung gegangen und die Stickstoffentwicklung beendet ist. Beim Erkalten scheiden sich aus der rothen schwefelsauren Lösung gelbbraune Prismen ab, die abgesaugt aus dem reinen schwefelsauren Salz des Nitroamidophenols bestehen. Der Rest der Verbindung wird der verdünnten Mutterlauge nach Neutralisiren mit Natriumbicarbonat durch Aether entzogen. Die Reaction verläuft glatt, Zwischenstadien konnten nicht beobachtet werden.

m-Nitro-*o*-amidophenol, NH₂:NO₂:OH = 1:2:6, bildet aus Wasser umkrystallisirt feine rothe Nadeln, die bei 135—136° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether und heissem Wasser, schwer in Ligröin und in kaltem Wasser lösen. Sein schwefelsaures Salz wird durch Wasser dissociirt, Alkalien lösen es mit sehr charakteristischer dunkelroth-violetter Farbe zu leicht löslichen Salzen.

Analyse: Ber. Procente: N 18.18.
 Gef. » » 18.35, 18.46.

Eine in Alkalien lösliche Monoacetylverbindung, C₆H₃NO₂OHNHCOCH₃, entsteht bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Wasser in feinen gelbrothen Nadelchen.

Analyse: Ber. Procente: C 48.99, H 4.08.
 Gef. » » 49.6, » 4.2.

Zur Feststellung der Constitution dieses noch nicht beschriebenen Nitroamidophenols wurde die mit Schwefelsäure angesäuerte alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Nitrit versetzt und nach Zusatz von etwas Harnstoff einige Zeit gekocht. Nach dem Ver-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3328.

dampfen des Alkohols wurde der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle gekocht und der erkalteten Lösung das Reactionsproduct durch Aether entzogen. Nach passender Reinigung mit Aether und Ligroin resultiren gelbliche, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 95—96°, welche alle Eigenschaften des *m*-Nitrophenols besaßen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.07.
Gef. » » 10.37.

Dieses Resultat lässt es zunächst noch zweifelhaft, ob das beschriebene Nitroamidophenol als Derivat des *o*- oder des *p*-Amidophenol aufzufassen ist. Wir halten die obige Formel ($\text{OH}:\text{NH}_2:\text{NO}_2 = 1:2:3$) für wahrscheinlicher, weil die Verbindung verschieden ist sowohl von dem durch Nitriren von Benzoyl-*p*-amidophenol¹⁾, als durch Zersetzung *m*-Nitrodiazobenzolimid dargestellten Nitroamidophenol, welches letzteres sehr wahrscheinlich als Derivat des *p*-Amidophenols aufzufassen ist. Auffallend bleibt es allerdings, dass bei der Umlagerung des *o*-Nitrodiazobenzolimids die Hydroxylgruppe in die Ortho- und nicht in die Parastellung wandert.

p-Nitrodiazobenzolimid.

Die Umsetzung dieser Verbindung (vergl. Noelting l. c.) verläuft etwas weniger glatt als die der beiden anderen Isomeren, weshalb zur Erzielung einer guten Ausbeute in kleinen Portionen gearbeitet werden muss. Auch hier ist das einzige Reactionsproduct ein nitriertes Amidophenol und zwar

p-Nitro-*o*-amidophenol, ($\text{NH}_2:\text{NO}_2:\text{OH} = 1:4:2$). Dasselbe krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure in hellbraunen Nadelchen vom Schmelzpunkt 201—202°. Sein Sulfat bildet in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche, hellgelbe, glänzende Blättchen. Alkalien lösen orangeroth.

Analyse: Ber. Procente: C 46.75, H 3.9, N 18.18.

Gef. » » 46.76, » 3.66, » 18.0, 18.64.

Durch Diazotiren der sauren alkoholischen Lösung (Diazoverbindung leicht löslich) und Aufkochen entsteht *m*-Nitrophenol.

m-Nitrodiazobenzolimid.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von E. Noelting (l. c.), die Zersetzung mittels Schwefelsäure von derselben Concentration, sowie die Isolirung des gebildeten Nitroamidophenols wie bei der *o*-Nitroverbindung. Auch hier scheidet sich aus der schwefelsauren Lösung ein Theil der Verbindung als Sulfat in gelben glänzenden Blättchen ab.

o-Nitro-*p*-Amidophenol, ($\text{NH}_2:\text{NO}_2:\text{OH} = 1:3:4$), krystallisirt aus Wasser in rothen glänzenden Nudeln vom Schmelzpunkt

¹⁾ Hübner, Ann. d. Chem. 210, 381.

126—128°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der *m*-Nitroverbindung. Säuren lösen hellgelb, Alkalien roth.

Analyse: Ber. Procente: C 46.75, H 3.90, N 18 18.
Gef. » » 47.37, » 3.57, » 18.35.

Monoacetylderivat: glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157—158°, in Alkalien mit rother Farbe löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 14.28.
Gef. » » 14.40.

Auf Zusatz von Nitrit zu einer sauren wässrigen Lösung des Amidophenols scheidet sich eine in Wasser und Alkohol fast unlösliche Diazoverbindung in schimmernden goldgelben Blättchen ab, die durch Kochen mit verdünnten Säuren, Wasser und Alkohol kaum angegriffen wird. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie ohne besondere Heftigkeit, explodirt aber im Capillarrohr schon in minimaler Quantität äusserst energisch.

Die Elimination der Diazogruppe erfolgt glatt beim Kochen mit Alkohol unter Zusatz von wenig Alkali. Die hierbei entstehende Verbindung erwies sich durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf etc. als *o*-Nitrophenol. Schmelzpunkt 45°. Da es a priori nicht ausgeschlossen war, dass bei der Zersetzung des *m*-Nitrodiazobenzolimids die Hydroxylgruppe in die Orthostellung zur Amido- und Nitrogruppe träte, versuchten wir durch Erhitzen dieses Nitroamidophenols mit Eisessig und essigsauerm Natron zu einer Anhydroverbindung zu gelangen; es resultirte jedoch nur die oben beschriebene Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkt 157°.

Für die Auffassung der Verbindung als Paraamidophenolderivat spricht ferner die Beobachtung, dass durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in saurer Lösung ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{CrO}_3$) ein Körper von der Zusammensetzung eines Nitrochinons entsteht, dessen Eigenschaften allerdings mit den von Etard¹⁾ angegebenen nicht ganz übereinstimmen. Wir werden diese Verbindung demnächst genauer beschreiben.

o-Nitro-*p*-tolyldiazimid.

Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 77.5°) wurde nach den Angaben von Noeltling in sein Diazoimid übergeführt (Schmp. 69—70°) und letzteres in beschriebener Weise mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die nach Beendigung der Stickstoffentwicklung bräunlich gelbe schwefelsaure Lösung scheidet auch bei starker Abkühlung nichts aus und verhält sich auch in anderer Beziehung von den oben beschriebenen abweichend. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich allmählich, schneller beim Neutralisiren oder Versetzen mit essigsauerm Natron, ein flockiger amorpher Niederschlag eines braunen Condensations-

¹⁾ Ann. d. Chem. 22, 273.

productes ab, das sich nicht mehr in Säuren, aber auch nicht in Alkalien löst und auch von Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass in der klaren schwefelsauren Lösung leicht condensirbares *o*-Nitro-*p*-tolylhydroxylamin enthalten ist und zwar aus folgenden Gründen:

Bei der Zersetzung mit Schwefelsäure verliert das Nitrotolyldiazomid glatt zwei Atome Stickstoff, welche in derselben Weise volumetrisch bestimmt wurden, wie es Curtius bei der Analyse fetter Diazoverbindungen angegeben hat.

Analyse: Bor. Procente: N₂ 15.7.

Gef. » » 15.31, 16.3.

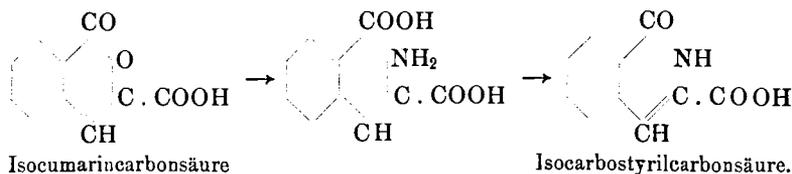
Die nicht condensirte schwefelsaure Lösung lässt sich nicht diazotiren, wird dagegen durch Zinkstaub beim Erwärmen entfärbt und enthält dann *m*-Toluyldiamin, das durch seine charakteristischen Reactionen (Schmelzpunkt etc.) als solches identificirt wurde.

39. Eug. Bamberger und William Frew¹⁾: Synthese des Isocumarins und einiger Abkömmlinge des Isochinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 15. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

[IV. Mittheilung über β -Naphthochinon.]

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Kitschelt²⁾ gezeigt, dass Isocumariincarbonsäure ausserordentlich leicht — schon bei momentaner Berührung mit kalter, verdünnter Ammoniaklösung — in Isocarbostyrlcarbonsäure übergeht. Dieser Austausch des Sauerstoffatoms gegen die Imidgruppe innerhalb des Ringsystems dürfte — ähnlich wie in der Cumalgruppe — auf eine vorübergehende Ringöffnung zurückzuführen sein:



¹⁾ Vergl. »Ueber Beziehungen des Naphtalins zur Isochinolin- und Isocumaringruppe«. Inaug.-Dissert. von William Frew (1851 Exhibition Scholar 1891—1893, St. Andrew's University), München 1893.

²⁾ Diese Berichte 25, 888 und 1138. Auf S. 895 ist übrigens aus Versehen der Schmelzpunkt des Acetyl-*o*-carbonphenylglycerinsäurelactons auslassen: er liegt bei 189—190°.