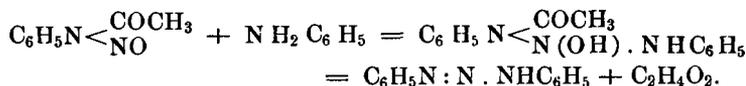


127 H. v. Pechmann und L. Frobenius: Ueber aromatische  
Bisdiazoverbindungen.

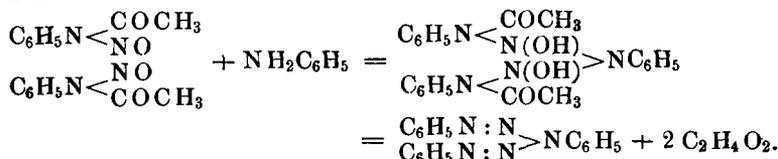
(Eingegangen am 8. März.)

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der  
Wissenschaften zu München.]

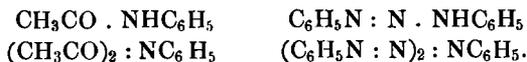
Wie kürzlich <sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, entsteht aus Nitrosoacetanilid  
oder Nitrosobenzanilid und Anilin Diazoamidobenzol, wenn diese Körper  
in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken:



Anders verläuft die Reaction in Gegenwart von freiem Alkali.  
Dann wirken 2 Mol. der Nitrosoverbindung auf die primäre Base ein,  
und beide Amidwasserstoffe werden durch den Diazobenzolrest substituirt:



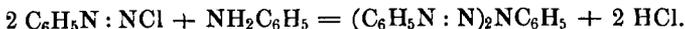
Der neue, eine fünfgliedrige offene Stickstoffkette enthaltende  
Körper kann als Bisdiazobenzolanilid bezeichnet werden, indem  
er zum Diazobenzolanilid (Diazoamidobenzol) in denselben Beziehungen  
steht, wie z. B. Diacetanilid zum Acetanilid:



Wie Anilin und Nitrosoanilide verhalten sich deren Homologe.

Wenn das Bisdiazobenzolanilid die angegebene Constitution be-  
sitzt, so sollte es auch aus Diazoamidobenzol durch Einführung eines  
Diazobenzolrestes entstehen:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{NCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N})_2\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$ ;  
oder noch einfacher bei der Einwirkung zweier Moleküle Diazobenzol  
auf Anilin:

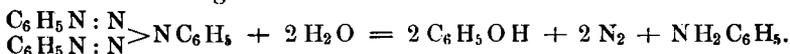


Diese Reactionen finden in der That mit der grössten Leichtig-  
keit statt, wenn die Componenten in alkalisch-alkoholischer  
Lösung aufeinander einwirken. Zur Darstellung des Bisdiazobenzol-  
anilides eignet sich am besten die letzte Reaction, wobei die neue, in  
Alkohol schwer lösliche Verbindung direct rein und in nahezu quan-

<sup>1)</sup> vergl. Mittheilung No. 114.

titativer Ausbeute ausfällt. Ebenso leicht sind ihre Homologen zu gewinnen.

Als Beweis für die Constitution des Bisdiazobenzolanilids kann ferner die Art ihrer Spaltung durch kochende Mineralsäuren angeführt werden, welche der Spaltung der Diazoamidverbindungen vollkommen entspricht. Wie wir durch einen quantitativen Versuch festgestellt haben, zerfällt die Verbindung dabei in Stickstoff, Phenol und Anilin nach der Gleichung:



Aus dem Vorgehenden folgt, dass das Bisdiazobenzolanilid in die Klasse der Verbindungen gehört, von welchen Goldschmidt und Holm <sup>1)</sup> und Goldschmidt und Badl <sup>2)</sup> einige Vertreter der fettaromatischen Reihe durch Einführung aromatischer Diazoreste in primäre Fettbasen, z. B. Methylamin, dargestellt haben.

Bisdiazobenzolanilid und Bis-*p*-diazotoluol-*p*-toluid, welche wir bisher dargestellt haben, zeigen in ihrem Aeussern grosse Aehnlichkeit mit den bekannten Diazoamidverbindungen, von welchen sie sich indessen durch geringere Löslichkeit und geringere Beständigkeit unterscheiden. Diazoamidobenzol schmilzt beim Erhitzen und verpufft erst bei höherer Temperatur, Bisdiazobenzolanilid explodirt, ohne vorher zu schmelzen, unter lautem Knall.

Wahrscheinlich befinden sich das Bisdiazobenzolderivat, vielleicht auch das Trisdiazobenzolderivat des Ammoniak unter den äusserst zersetzlichen oder explosiblen Verbindungen, welche Griess <sup>3)</sup> beim Eintragen von Diazobenzolnitrat in concentrirtes Ammoniak erhalten hat und wir bei der Einwirkung von Nitrosoaniliden auf Ammoniak flüchtig beobachtet haben <sup>4)</sup>.

#### Bisdiazobenzolanilid (Benzoldiazoanilindiazobenzol)



Diese Verbindung haben wir bisher nur aus Nitrosoacetanilid oder Anilin nach dem unten bei dem homologen Toluidinderivat angegebenen Verfahren dargestellt. Gelbe glänzende Blättchen, die durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Eiswasser gereinigt wurden. Kann ohne Veränderung aufbewahrt werden. Verpufft durch leichten Schlag, im Schmelzröhrchen unter deutlichem Knall bei 80 — 81°.

Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$ .

Procente: C 71.8, H 5.0 N 23.2.

Gef. » » 71.8, 72.3, » 5.0, 5.8, » 23.5.

Mol.-Gew. Ber. 301. Gefunden in Benzol 226, 285.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 10.25.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 933.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 137, 81.

<sup>4)</sup> Mittheilung No. 114.

Etwas eingehender ist bisher das

Bis-*p*-diazotoluol-*p*-toluid,  $C_7H_7N:N.N(C_7H_7):N:C_7H_7$ , untersucht worden. Wir haben dasselbe auf drei Wegen erhalten:

1. Nitrosoacettoluid oder Nitrosobenztoluid und überschüssiges *p*-Toluidin werden jedes für sich in Holzgeist gelöst und die eiskalte Mischung mit alkoholischem Kali versetzt. Die neue Verbindung, welche sofort ausfällt, wird rasch abgesaugt und aus ihrer Lösung in Aceton mit Eiswasser ausgespritzt. Die unter I. stehenden Analysenresultate beziehen sich auf ein aus Nitrosoacettoluid, die unter II. ein aus Nitrobenztoluid dargestelltes Präparat.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_5$ .

	Procente: C	73.5,	H	6.1,	N	20.4.
Gef. I.	»	» 73.9, 73.1,	»	6.4, 6.3,,	»	19.9, 20.4.
» II.	»	» 72.9,	»	6.3,	»	20.3.

2. Zu 1 Mol. *p*-Diazoamidotoluol in der 20fachen Holzgeist gelöst wird die Auflösung von 2—3 Atomen Natrium in Holzgeist gegeben und die Mischung unter Kühlung in der Kältemischung mit 1 Mol. Diazo-*p*-toluolchlorid in Holzgeist versetzt. Auch hier fällt der neue Körper fast rein in gelben Blättchen aus, welche für die Analyse wie oben gereinigt wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_5$ .

	Procente: C	73.5,	H	6.1,	N	20.4.
Gef.	»	» 73.5,	»	6.1,	»	20.5.

3. Als Darstellungsmethode dürfte folgendes Verfahren am bequemsten sein; wir sind beschäftigt, es noch mehr zu vereinfachen. 1 Th. Toluidin (1 Mol.) wird in der 15—20fachen Menge Methylalkohol gelöst, mit einer Auflösung von 0.5—0.7 Th. Natrium (2 bis 3 At.) in Holzgeist versetzt und zu der eiskalt gehaltenen Mischung allmählich eine Lösung von 3 Th. reinem Diazotoluolchlorid (2 Mol.) in Holzgeist gegeben. Der gelbe, krystallinische Niederschlag wird abgesaugt und zuerst mit Holzgeist dann mit Aether gewaschen. Ausbeute sehr gut.

Zur weiteren Verarbeitung ist der Körper von genügender Reinheit. Für die Analyse wurde er aus der Lösung in Aceton mit Wasser ausgespritzt und wieder mit Holzgeist und Aether gewaschen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_5$ .

	Procente: N	20.4.
Gef.	»	» 20.2.

Die Verbindung bildet schwefelgelbe Nadelchen, die ohne Veränderung aufbewahrt werden können. Explodirt durch starken Schlag oder beim Erhitzen auf dem Platinblech, aber weniger heftig als die Anilinverbindung. Im Schmelzröhrchen lässt sie sich bis 88° erhitzen, dann verpufft sie mit leisem Knall.

Schwer löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, leicht in Chloroform, Benzol.

Spaltung durch Säuren. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung nach der oben gegebenen Gleichung in Stickstoff, *p*-Kresol und *p*-Toluidin gespalten.

Eine genau abgewogene Menge (ca. 0.2 g) wurde in wenig 20procentiger Salzsäure gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und zuerst gelinde, dann zum Kochen erhitzt. Der entwickelte Stickstoff wurde aufgefangen und gemessen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{21}N_5$ .

Procente: Diazostickstoff 16.3

Gef. » » 16.1.

Die quantitative Bestimmung der beiden anderen Spaltungsproducte, *p*-Toluidin und *p*-Kresol, hat noch keine ganz zufriedenstellenden Resultate ergeben, was bei dem Mangel an guten quantitativen Methoden für diese Körper nicht überraschen kann. Doch soll der Versuch wiederholt werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf die Amide des Diazobenzols und die obenerwähnten Griess'schen Verbindungen ausgedehnt.

## 128. Wilhelm Abenius: Zur Kenntniss der Formoïne.

(Eingegangen am 8. März.)

Als Formoïne bezeichneten Söderbaum und ich<sup>1)</sup> einige Verbindungen, denen die allgemeine Constitutionsformel:



zuertheilt wurde, und die uns als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Tetraketonen dienten. In der citirten Abhandlung wurde erwähnt, dass das Benzoylformoïn:  $C_6H_5.COCH(CH).CO.CO.C_6H_5$  bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, ausser drei stickstoffhaltigen Substanzen, die ihrer Constitution nach völlig aufgeklärt wurden, auch eine stickstofffreie Verbindung ergab, die eine der empirischen Formel  $C_{18}H_{16}O_4$  entsprechende Zusammensetzung besass. Die zur Ermittlung der Constitution derselben angestellten Versuche gaben den Anlass zu der im Folgenden niedergelegten Untersuchung.

Da die Verbindung  $C_{18}H_{16}O_4$  sich von dem Ausgangskörper nur durch ein Plus von der Gruppe  $C_2H_4$  unterscheidet, lag es sehr nahe, anzunehmen, dass dieselbe ein Aethyläther des Benzoylformoïns sei. Bei einem in Folge dieser Vermuthung angestellten Versuche, den-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3468.